

CLÁUDIO BORCZ

**ESTUDO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO
POR PLASMA DE NIÓBIO**

CURITIBA

2010

CLÁUDIO BORCZ

**ESTUDO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO
POR PLASMA DE NIÓBIO**

Dissertação requisito para obter o título de mestre em engenharia mecânica do curso de mestrado em engenharia mecânica da UFPR, na área de concentração manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto.

CURITIBA

2010

TERMO DE APROVAÇÃO

CLAUDIO BORCZ

ESTUDO DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA DE NIÓBIO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de mestre em Engenharia Mecânica, área Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Maliska
UFSC

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
UFPR

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto
UFPR/PG-MEC
Presidente

Curitiba, 13 de setembro de 2010.

Dedico este trabalho a Deus por toda

paciência, ajuda, presença e amor.

Dedico este trabalho também aos meus pais,

Ivo e Joana, às minhas irmãs, Luciane e Laís,

e à minha querida Ana Claudia, menina esta

que tem me feito muito..., muito feliz.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos...

- Ao meu grande amigo e orientador Dr. Eng. Silvio Francisco Brunatto por toda orientação e auxílio técnico. Agradeço também pela companhia nas nossas “costelinhas”.
- Ao professor Dr. Carlos Mauricio Lepienski pelo auxílio técnico e pela ajuda com os ensaios de nanodureza e de resistência ao risco.
- Ao amigo Sergio Medeiros pela ajuda na realização das microscopias eletrônicas de varredura.
- Ao amigo Rodrigo Secchi e a toda equipe do Lamir pelo auxílio com as análises de difração de raios-x.
- À Universidade Federal do Paraná.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
- À empresa Robert Bosch LTDA por todos os recursos fornecidos.
- Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR
- À empresa Metalus pelo auxílio no corte por eletroerosão das amostras.
- À empresa Companhia Brasileira de Mineração e Minério - CBMM pelo fornecimento da matéria prima para a realização desta pesquisa.
- A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho foi estudado o processo de nitretação por plasma de nióbio. Essa pesquisa teve a finalidade de avaliar às influências que a pressão e a temperatura de tratamento proporcionam na evolução dos processos de nitretação de amostras de nióbio metálico. Teve por objetivo também avaliar os efeitos que a inclusão de nitrogênio acarreta em propriedades mecânicas superficiais como a dureza das amostras nitretadas. As nitretações foram realizadas sob fluxo de uma mistura gasosa de 90% N_2 + 10% H_2 em volume para as temperaturas de 250, 500, 750, 915 e 1080 °C. As pressões utilizadas foram de 3, 6 e 9 Torr (aprox. 400, 800 e 1200 Pa). O tempo de tratamento foi fixado em duas horas para todos os experimentos. Após as nitretações, as amostras foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura, análise da composição química superficial por microsonda e análise por difração de raios-x. Foram realizados também ensaios de resistência ao risco e obtidos os perfis de nanodureza das seções das amostras. Os resultados das avaliações mostram que a temperatura de tratamento é o principal parâmetro que proporciona alterações nas nitretações. Verificou-se, através dos perfis de nanodureza, que a elevação de tal parâmetro influencia diretamente no aumento da espessura de camada nitretada, na dureza superficial e na quantidade das fases $\beta-Nb_2N$ and $\epsilon-NbN$ formadas. A elevação da temperatura de tratamento também conduz para uma elevação da rugosidade superficial das amostras.

Palavras chave: Nióbio. Nitretação por plasma. Perfis de nanodureza.

ABSTRACT

In the present work it was studied the plasma nitriding process of niobium. This research had the purpose to evaluate the influences that treatment temperature and pressure provide in the referred processes. Another objective of this study was evaluating the effects that the nitrogen introduction can cause in the evolution of some surface mechanical properties as hardness. The nitriding processes were conducted under a 90% N₂ + 10% H₂ flow mixture and evaluated for the temperatures of 250, 500, 750, 915 and 1080°C. The used treatment pressures were 3, 6 and 9 Torr (approx. 400, 800 and 1200 Pa). The adopted treatment time was two hours for all experiments. After nitriding, samples were evaluated by Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microprobe Analysis and X-Ray Diffractometry. Scratch tests and instrumented nanoindentation hardness profiles were evaluated too. The analyses show that treatment temperature is an important process parameter, which makes influence in the experiments results. It was verified, by indentation hardness profiles analysis, that the nitriding temperature elevation leads to an increase in properties, such as the nitride layer thickness, surface hardness and the total amount of β -Nb₂N and ϵ -NbN formed phases in the nitrified layer. In addition, the elevation of treatment temperature leads to an increase in the superficial roughness.

Keywords: Niobium. Plasma nitriding. Instrumented nanoindentation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 ASPECTOS BÁSICOS DOS REGIMES DE DESCARGA ELÉTRICA	18
2.1.1 Definição e Principais Conceitos	18
2.1.2 Regimes de Descarga Elétrica	19
2.1.3 Regiões do Plasma	25
2.1.3.1 Bainha Catódica - Considerações Sobre o Processo de Aceleração e Colisões de Espécies Contra o Cátodo	26
2.1.3.2 Região Luminescente - Criação de Espécies Ativas	29
2.1.4 Interações entre o Plasma e a Superfície de Amostras	31
3 REVISAO BIBLIOGRAFICA	34
3.1 NIÓBIO: HISTÓRICO E APLICAÇÕES	34
3.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA DE MATERIAIS METÁLICOS	38
3.2.1 Nitretação Por Plasma de Metais e Ligas Ferrosas	40
3.2.1.1 Nitretação por Plasma de Aços ao Carbono, Aços Ligado	41
3.2.1.2 Nitretação por Plasma de Aços Inoxidáveis	43
3.2.2 Nitretação Por Plasma de Metais e Ligas Não Ferrosas	44
3.2.2.1 Nitretação por Plasma de Alumínio e suas Ligas	45
3.2.2.2 Nitretação por Plasma de Metais Refratários	47

3.2.2.3 Nitretação por Plasma de Titânio e suas Ligas	49
3.3 INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NOS PROCESSOS DE NITRETAÇÃO	51
3.4 ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS PARA OS ELEMENTOS NIÓBIO, NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO	53
3.4.1 Nitretos de Níobio Estáveis	55
3.4.1.1 Fase β -Nb ₂ N	55
3.4.1.2 Fase γ -Nb ₄ N ₃	56
3.4.1.3 Fase ε -NbN	56
3.4.1.4 Fase δ -NbN	58
3.4.2 Nitretos de Níobio Metaestáveis	58
3.4.3 Fatores de Influência na Formação de Nitretos de Níobio	59
3.4.3.1 Influência da Temperatura de Tratamento	59
3.4.3.2 Influência da Pressão e Concentração de Nitrogênio no Tratamento	61
3.4.4 Aspectos Termodinâmicos Básicos da Formação de Nitretos de Níobio	66
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	70
4.1 APARATO EXPERIMENTAL DE NITRETAÇÃO	70
4.2 PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	75
4.3 PROCEDIMENTOS DE TRATAMENTO	76
4.4 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE PÓS-TRATAMENTO	77
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
5.1 EVOLUÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO	79

5.2 CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS	82
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	84
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR MICROSSONDA DE ENERGIA DISPERSIVA	89
5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	91
5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO	104
5.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ATRAVÉS DE ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO RISCO	111
6 CONCLUSÃO	119
7 REFERÊNCIAS	122
ANEXO 1	130

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 Curva característica da tensão x corrente entre dois cátodos numa descarga elétrica. (Adaptado de SEEBER-2008, apresentado por JONES-1975).	21
FIGURA 2 Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada. (Adaptado de LOURENÇO, 2004)	24
FIGURA 3 Representação esquemática da distribuição do potencial ao longo do plasma para condição de ânodo aterrado. (Adaptado de CHAPMAN, 1980). A foto é representativa de uma descarga elétrica de nitretação de nióbio do presente estudo.	25
FIGURA 4 Esquema do processo de aceleração e colisão existente na bainha catódica. (Adaptado de CHAPMAN, 1980)	28
FIGURA 5 Diagrama de fases Nb-N. (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1990).	54
FIGURA 6 Resistividade em função da temperatura para os nitretos δ -NbN, ϵ -NbN e β -Nb ₂ N. (Adaptado de SANJINÉS, 2006)	57
FIGURA 7 Diagrama de fases Nb-H. (ASM HANDBOOK, 1990)	65
FIGURA 8 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para os compostos NbC, Nb ₂ C, NbN, Nb ₂ N, NbO, NbO ₂ e o Nb ₂ O ₅	69
FIGURA 9 Representação esquemática do sistema de tratamento	71
FIGURA 10 Representação esquemática do interior da câmara de tratamento utilizada para o presente trabalho.	73
FIGURA 11 Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de nitretação para as pressões de 3 e 9 Torr.	79

FIGURA 12 Evolução das variáveis de processamento em função da pressão para a temperatura de 750°C.	81
FIGURA 13 Microscopia eletrônica de varredura no aumento de 2500x para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3 Torr e b) 9 Torr.	84
FIGURA 14 Microscopia eletrônica de varredura no aumento de 2500x para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500°C; b) 750°C; c) 915°C e d) 1080°C.	85
FIGURA 15 Microscopia eletrônica de varredura nos aumentos de 5000x para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 750°C; b) 915°C e c) 1080°C.	87
FIGURA 16 Difratoograma para o corpo de prova não tratado.	91
FIGURA 17 Comparativo entre intensidades de difração para a amostra não tratada e as fichas de difração 02-1108 e 01-1183.	92
FIGURA 18 Difratogramas para os corpos de prova tratados a 3 Torr nas temperaturas de: a) 250°C; b) 500°C e c) 750°C.	95
FIGURA 19 Difratogramas para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500°C; b) 750°C; c) 915°C e d) 1080°C.	98
FIGURA 20 Difratogramas para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.	101
FIGURA 21 Perfil de nanodureza para o corpo de prova não tratado.	104
FIGURA 22 Perfis de nanodureza para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de 500, 750, 915 e 1080°C.	105

FIGURA 23 Evolução dos perfis de rugosidade superficial para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500; b) 750; c) 915; d) 1080°C.	107
FIGURA 24 Perfis de nanodureza para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.	109
FIGURA 25 Micrografias dos ensaios de risco e curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 3 Torr nas temperaturas de: a) 250; b) 500 e c) 750°C.	111
FIGURA 26 Micrografias dos ensaios de risco e curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 750; b) 915 e c) 1080°C.	113
FIGURA 27 Micrografias dos ensaios de risco e curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.	115
FIGURA 28 Distâncias iniciais e finais do processo de risco para as amostras tratadas a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.	117
FIGURA 29 Distâncias iniciais e finais do processo de risco para as amostras tratadas a 9 Torr nas temperaturas de: a) 750 e b) 1080°C.	118

INDICE DE FOTOS

FOTO 1 Instalação laboratorial utilizada. 71

FOTO 2 Amostra: a) oxidada em atmosfera ambiente a 200°C por 7 horas; b) oxidada em atmosfera ambiente por 1 hora a 1000°C; c) nitretada por plasma a 250°C, 1 hora e 3 Torr e d) nitretada por plasma a 1080°C, 1 hora e 9 Torr. 83

INDICE DE TABELAS

TABELA 1 Principais fases e estruturas cristalinas para as respectivas composições em peso de nitrogênio nas ligas nióbio-nitrogênio (ASM HANDBOOK, 1990).	59
TABELA 2 Valores de ΔG (kJ/mol) em função da temperatura.	68
TABELA 3 Porcentagem em peso de elementos na superfície das amostras analisadas.	89
TABELA 4 Numeração para identificação das diferentes fases usada para análise dos difratogramas e respectivas fichas JCPDS.	93
TABELA 5 Fases identificadas para as diversas amostras tratadas.	93
TABELA 6 Porcentagem em peso dos elementos alumínio e silício na superfície da amostra tratada a 1080°C e 9 Torr.	103

1 INTRODUÇÃO

O processo de nitretação por plasma é uma importante técnica que vem sendo utilizada ao longo das últimas décadas para promover melhorias em propriedades mecânicas, químicas e tribológicas de materiais.

Esse processo tem por objetivo agregar propriedades específicas às superfícies tratadas, dentre as quais se podem destacar: aumento da dureza superficial, elevação da resistência à fadiga, melhora da resistência à corrosão, diminuição do coeficiente de atrito e aumento da resistência ao desgaste (BALLES, 2004; FANCHIN, 2000; MANFRINATO, 2006; ITAL, 2008).

Nesse contexto, nitretos e carbeto dos metais de transição dos grupos IV e V apresentam características de interesse metalúrgico como elevada dureza, boa resistência ao desgaste, resistência à corrosão e excelente estabilidade térmica. Devido a esses motivos, nitretos e carbeto desse grupo de materiais são potenciais candidatos a serem aplicados em ligas especiais e como revestimentos (SEN, 2005; SANJINES, 2006; SOUZA, 2001; MARCHIORI, 2004).

O nióbio, no seu estado puro, apresenta a característica de se oxidar facilmente quanto exposto a elevadas temperaturas em meios onde há a presença de oxigênio. Entretanto, quando ligado ao elemento nitrogênio sob a forma de nitretos, é verificada uma grande melhora em suas propriedades mecânicas e na sua resistência à oxidação a altas temperaturas (WILKINSON, 1970; ASM HANDBOOK, 1990).

Aplicações do nióbio ligado a elementos de transição como o titânio, zircônio, háfnio, molibdênio e tungstênio tem gerado bons resultados com relação ao aprimoramento de sua resistência a corrosão e a abrasão.

Tais ligas, ainda quando associadas a elementos como o carbono, oxigênio e nitrogênio tendem a formar fases muito duras e com propriedades altamente desejáveis em aplicações de engenharia (MÄNDL, 2004; JARDIM, 2007; JAUBERTEAU, 1999, 2008).

Especificamente em relação aos nitretos de nióbio, verifica-se que esses materiais são quimicamente inertes para a maioria das aplicações, possuem elevada dureza, alto ponto de fusão e apresentam elevada condutividade elétrica. Devido a essas características, esses materiais têm sido cada vez mais estudados e empregados em aplicações de microeletrônica, micromecanismos e em aplicações de supercondutividade (ASM HANDBOOK, 1990; WEDENIG, 1999; HAN, 2004; ANGELKORT, 2001).

Em função destes aspectos, vislumbrou-se a possibilidade de se utilizar o processo de nitretação por plasma como meio de formação de uma camada de nitretos na superfície de amostras de nióbio. Essa camada nitretada possibilitaria obter uma melhora em propriedades mecânicas e de resistência química do material.

No presente trabalho, procurou-se estudar as evoluções microestruturais associadas às variações dos parâmetros *temperatura* e *pressão* dos tratamentos de nitretação. Especificamente, objetivou-se com a realização desta pesquisa avaliar a influência que esses parâmetros de tratamento promovem:

- Na evolução microestrutural e na evolução da qualidade superficial das amostras tratadas;
- Na evolução do surgimento de fases de nitretos precipitadas nas amostras;
- Na evolução do endurecimento superficial e ao longo da seção transversal das amostras nitretadas;
- Na evolução das profundidades de camada nitretada obtidas;
- Na verificação de um possível aumento de propriedades mecânicas de resistência em função da camada nitretada

Para quantificar as alterações obtidas nas amostras tratadas, foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise química por Microsonda de Energia Dispersiva (EDS), Difração de raios-X (XRD), análise de dureza por nanoindentação e análise de resistência ao risco.

Com relação à escolha do material de pesquisa optou-se pelo nióbio em função dele apresentar qualidades como:

- Elevada dureza, boa resistência ao desgaste, resistência à corrosão e excelente estabilidade térmica;
- Seus nitretos são potenciais candidatos a serem aplicados em ligas especiais e como revestimentos;
- No seu estado puro o nióbio se oxida facilmente quando exposto a temperaturas acima de 400°C em meios onde há a presença de oxigênio. Contudo, estando ligado ao nitrogênio verifica-se uma grande melhora em suas propriedades de resistência à oxidação a altas temperaturas;
- Na forma de nitretos tende a formar fases muito duras e com propriedades mecânicas altamente desejáveis em aplicações de engenharia;
- São materiais quimicamente inertes para uma grande quantidade de aplicações;
- Dentre os metais refratários, o nióbio apresenta-se como o de menor densidade, gerando nitretos que também apresentam baixa densidade;
- O Brasil é o principal e maior produtor mundial de nióbio. O que nos coloca em posição estratégica para estudar e desenvolver o material, agregando valor aos produtos confeccionados com ele.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ASPECTOS BÁSICOS DOS REGIMES DE DESCARGA ELÉTRICA

2.1.1 Definições e Principais Conceitos

O quarto estado da matéria, hoje conhecido como plasma, foi primeiramente identificado em 1879 pelo químico e físico inglês Sir William Crookes. Só em 1929 o termo "plasma" foi utilizado pela primeira vez por Irving Langmuir, físico e químico americano, para identificar um gás ionizado (FARIAS, 2006).

Segundo Chapman (1980) e Ossnagel (1989), o termo “plasma” também pode ser aplicado a um gás parcialmente ionizado, ou seja, um gás contendo espécies neutras (átomos e/ou moléculas) e eletricamente carregadas (elétrons, íons positivos e íons negativos).

O processo de ionização de um gás pode ser realizado de modo simples, bastando-se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio onde a pressão seja baixa e exista um campo elétrico mínimo. Esse processo de ionização é possível em virtude de que em qualquer volume de gás existem íons e elétrons livres, os quais podem ser acelerados pelo campo elétrico entre os eletrodos (BRUNATTO, 2000).

Nesse processo de aceleração dos íons e elétrons presentes na mistura gasosa em direção aos eletrodos, colisões destes com as espécies do gás podem resultar na ionização ou excitação das espécies neutras, dependendo dos níveis de energia transferidos nestas colisões. As espécies que sofrem o processo de excitação, com posterior relaxamento e emissão de fótons de luz, são as responsáveis pela luminescência característica dos processos a plasma (HOWATSON, 1965).

Um importante parâmetro para caracterização de um plasma é o seu *grau de ionização*. Esse termo corresponde à fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. Os plasmas usados em processamento de materiais geralmente possuem baixo grau de ionização, apresentando, em média, mesmo número de cargas positivas e negativas dispostas aleatoriamente em meio a uma grande quantidade de espécies neutras (CHAPMAN, 1980; VON ENGEL, 1994).

Os plasmas pouco ionizados também são denominados *plasmas frios*. Tal denominação é atribuída à temperatura que a mistura das espécies neutras com os íons apresentam (entre 100 e 1000°C). Outro entendimento sobre a denominação dos *plasmas frios* está associado à diferença entre as energias dos elétrons em relação às energias das espécies neutras. Em plasmas totalmente ionizados a temperatura dos íons se iguala à temperatura dos elétrons, que apresentam energia podendo superar a ordem de 2 a 5 eV, onde 1 eV equivale a 11600 K (CHAPMAN, 1980).

2.1.2 Regimes de Descarga Elétrica

A diferença de potencial aplicada entre dois eletrodos em um meio a baixa pressão proporciona o surgimento de um campo elétrico, que é o responsável pela aceleração dos íons e elétrons pré-existentes no gás. Esses elétrons que são inicialmente acelerados são denominados de *elétrons primários*, e sua origem no gás, juntamente com a dos íons, encontra-se em fatores como a radiação cósmica, a radiação térmica, devido à radioatividade, dentre outros (FARIAS, 2006).

Segundo Chapman (1980) e Engel (1965) as descargas elétricas podem ser classificadas de dois tipos: Descargas elétricas do tipo escuras e descargas elétricas do tipo

luminescentes. Dentro desses dois tipos, é possível encontrar diferentes regimes de descarga, dentre os quais, destacam-se os regimes: de Townsend, Corona, Subnormal, Normal, Anormal e de Arco.

Os regimes de descarga acima citados são estabelecidos em função do comportamento da corrente elétrica e da diferença de potencial aplicada aos eletrodos. Outros fatores que podem influenciar o regime de descarga são: a composição química do(s) gás(es) que compõe o sistema, a sua pressão e a distância entre os eletrodos (PAVANATI, 2005; PIMENTEL, 2007; SEEBER, 2008).

Na figura 1 é apresentado de modo esquemático os principais regimes de descarga para uma curva característica da tensão x corrente entre dois eletrodos.

Como já mencionado, ao se impor uma diferença de potencial entre dois eletrodos estabelece-se um campo elétrico responsável por acelerar elétrons em direção ao ânodo e íons em direção ao cátodo. Esse processo de aceleração gera uma corrente elétrica proporcional à tensão aplicada nos eletrodos, ou seja, os gases do sistema comportam-se como um condutor ôhmico, proporcionando uma resistência constante conforme apresentada pela equação 1.

$$R=U/I = cte \quad (\text{eq. 1})$$

onde R é a resistência, U é a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos e I a intensidade de corrente.

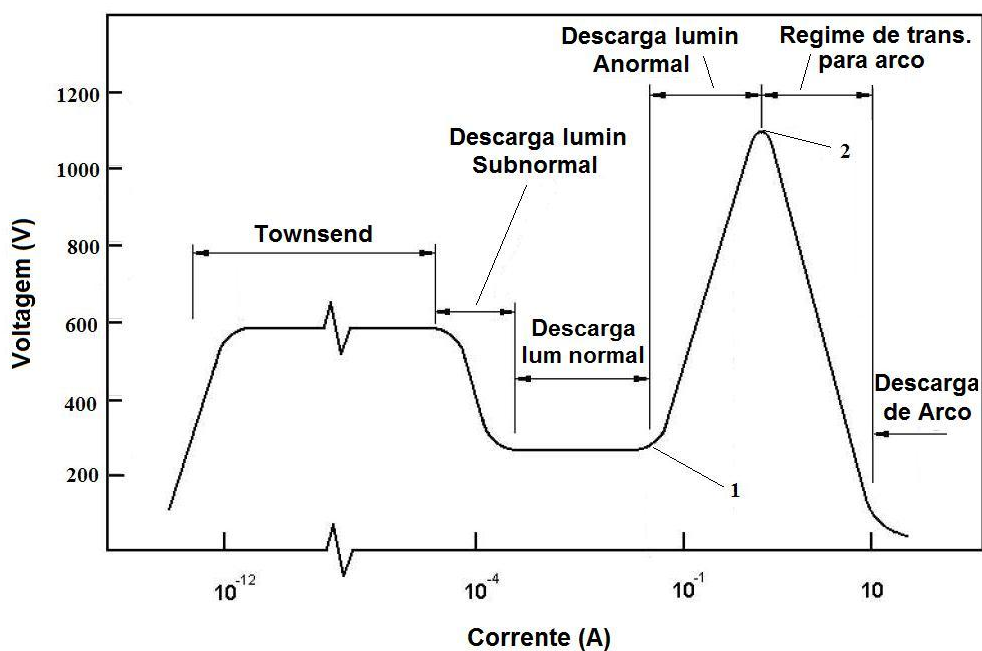


FIGURA 1 Curva característica da tensão x corrente entre dois cátodos numa descarga elétrica (Adaptado de SEEGER-2008, apresentado por JONES-1975).

Aumentando-se cada vez mais a tensão entre os eletrodos, promove-se também uma maior aceleração dos íons e elétrons no sistema. Em um determinado momento, uma parte dos elétrons acelerados será capaz de ionizar espécies neutras da mistura gasosa devido às colisões. Além disso, o processo de aceleração e colisão de íons contra o cátodo passa a promover o início da emissão de *elétrons secundários*.

Esses processos de ionização “lançam” no sistema mais elétrons, que devido ao campo elétrico atuante são acelerados também, podendo promover a ionização de outras espécies.

Com essa crescente criação de cargas, a corrente passa a crescer de modo muito acelerado, gerando o fenômeno conhecido por *ruptura* (“breakdown”) (MASSON e ALLOT, 1994).

Esse fenômeno de ruptura faz a relação apresentada na equação 1 tender a zero em virtude de que uma pequena variação da ddp é dividida por uma grande variação da corrente

entre os eletrodos. A tensão em que esse fenômeno ocorre é definida como *Tensão de Ruptura* e até esse ponto o regime de descarga é considerado como o de *Townsend* (FARIAS, 2006).

Prosseguindo com os mecanismos de bombardeamento do cátodo, mais elétrons secundários são gerados, produzindo assim uma maior ionização dos gases do plasma e fazendo com que o regime de descarga torne-se auto-sustentável. Ou seja, o número de elétrons secundários gerados pelo bombardeamento é suficiente para produzir íons que regeneram o mesmo número de elétrons perdidos para o ânodo e para as paredes do sistema (FARIAS, 2006).

Esse regime de descarga é chamado de *regime luminescente subnormal* e, como mostrado na figura 1, é um regime caracterizado pelo decréscimo da tensão e aumento da corrente entre os eletrodos. Tais efeitos são atribuídos ao fornecimento de energia dada ao sistema pela fonte de potência e aos mecanismos de aceleração, associados ao alto campo elétrico nas regiões adjacentes ao cátodo (FARIAS, 2006).

A partir do instante em que a corrente elétrica entre os eletrodos passa a aumentar varias ordens de grandeza, enquanto a tensão permanece constante, estabelece-se o *regime de descarga normal*. Em relação aos de Townsend e Subnormal, que apresentam baixa corrente elétrica, o regime de descarga normal apresenta um aumento considerável desse parâmetro.

O regime de descarga normal também se caracteriza por não envolver completamente o cátodo pela sua luminosidade. Em outras palavras, tem-se que o processo de bombardeamento do cátodo não é uniforme em toda a sua superfície, mas localizado próximo a bordas ou irregularidades superficiais (LOURENÇO, 2004; FARIAS, 2006).

Observa-se também para esse regime de descarga que a área de envolvimento do cátodo pela luminosidade é uma função proporcional à corrente da descarga (FARIAS,

2006), ou seja, à medida que se aumenta a corrente há um acréscimo da área do cátodo recoberta pela luminosidade.

Fornecendo-se cada vez mais potência ao sistema, proporciona-se o completo envolvimento do eletrodo pela descarga. Momento em que para qualquer acréscimo de tensão proporciona-se um correspondente aumento de corrente. Nesse ponto também se inicia o *regime de descarga anormal* (Ponto 1 na figura 1).

O regime de descarga anormal, também chamado de *anômalo*, é o único que proporciona o completo recobrimento do cátodo pela descarga. Tal regime também possibilita a aplicação de tensões elevadas entre os eletrodos, o que desencadeia uma grande ionização do gás com conseqüente obtenção de altas densidades de corrente. (BRUNATTO, 2000). Todos esses fatores fazem com que o regime de descarga anormal seja um regime adequado para realização de tratamentos termoquímicos uniformes em componentes.

Aplicando-se cada vez mais tensão entre os eletrodos, há o risco de se atingir a tensão crítica do sistema, para a qual o regime de descarga anormal muda abruptamente para o regime de transição e estabelece-se o *regime de descarga de arco*. Nesse instante (Ponto 2 na figura 1), são atingidos valores de densidade de corrente da ordem de 10^{-1} A/cm², o que proporciona um aquecimento muito elevado do cátodo em virtude das colisões dos íons sobre ele. Com a grande elevação de temperatura (superiores a 3000°C), o cátodo passa a emitir elétrons por emissão termoiônica, contribuindo assim para a passagem de regime, com conseqüente queda da diferença de potencial e repentino aumento da corrente (LOURENÇO, 2004; CHAPMAN, 1980).

Em termos de tratamento térmico como a nitretação, não é desejável a passagem do regime de descarga anormal para o de arco. Isso em virtude do regime de arco produzir

aquecimentos elevados de maneira localizada nas amostras, causando danos às mesmas e até mesmo podendo causar danos à fonte de potência do sistema.

Como forma de se precaver desses riscos, pode-se lançar mão de dois artifícios: Utilizar uma fonte de corrente contínua com tensão pulsada e realizar uma pré-descarga de limpeza do cátodo a baixa pressão (BRUNATTO, 2000).

A utilização de fontes e corrente contínua com tensão pulsada visa controlar a potência fornecida ao sistema através da interrupção periódica da tensão. Basicamente essas fontes são conversores de corrente alternada em contínua, acrescidas em sua saída de uma retificação em forma de pulso. Desse modo, a potência fornecida ao sistema é controlada pelo tempo de pulso ligado da fonte (t_{ON}). Para o tempo de pulso desligado (t_{OFF}) a fonte trabalha como se estivesse desligada. A FIGURA 2 ilustra de modo esquemático o funcionamento de uma fonte de tensão pulsada.

Para o segundo item, tem-se que a execução de uma pré-limpeza a baixa pressão do sistema possibilita a remoção de moléculas orgânicas presentes em suas superfícies. Tais moléculas apresentam fácil ionização. Assim, a sua limpeza tende a evitar a formação de micro-arcs no sistema.

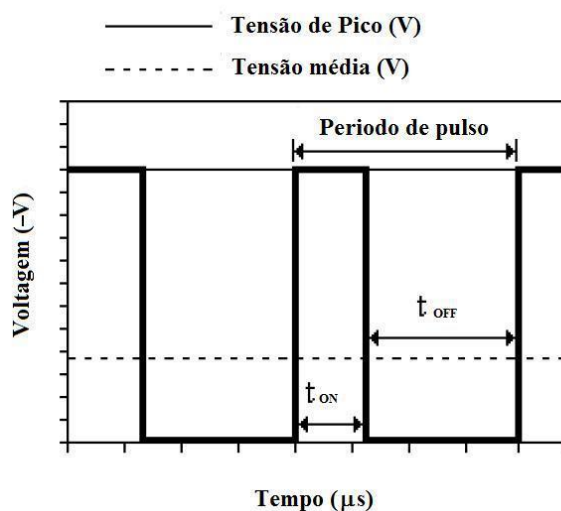


FIGURA 2 Representação esquemática do funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada (Adaptado de LOURENÇO, 2004).

2.1.3 Regiões do Plasma

Na figura 3 é apresentada uma representação esquemática da distribuição de potencial ao longo das regiões do plasma para a condição de ânodo aterrado, condição em que foram realizados os experimentos desse trabalho. Além disso, é mostrada uma foto representativa de uma descarga elétrica de nitretação de nióbio.

Da configuração mostrada na figura 3, vê-se que existe uma variação da distribuição do potencial entre o cátodo (ligado ao negativo da fonte) e o ânodo (carcaça do reator aterrada). Através dessa distribuição de potencial verificam-se três regiões com características distintas: Bainha do cátodo, região luminescente e bainha do ânodo. Dessas três regiões, a bainha do cátodo e a região luminescente são de especial interesse sob o ponto de vista de tratamento térmico de materiais.

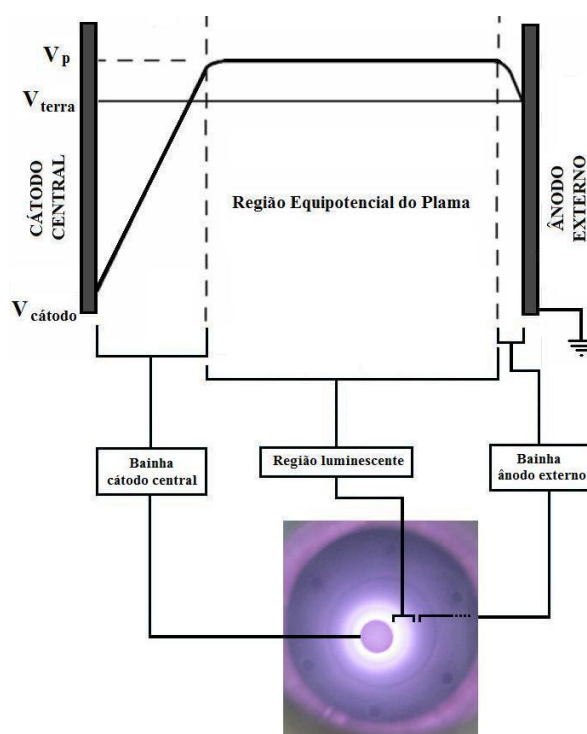


FIGURA 3 Representação esquemática da distribuição de potencial ao longo do plasma para condição de ânodo aterrado. (Adaptado de CHAPMAN, 1980). A foto é representativa de uma descarga elétrica de nitretação de nióbio do presente estudo.

Pode-se observar também que a região luminescente apresenta um potencial constante (V_P), propriedade que caracteriza o plasma. Em contrapartida, estando o cátodo conectado ao negativo da fonte, surge uma região adjacente ao cátodo onde há a presença de um intenso campo elétrico. Em geral, essa região apresenta baixa densidade de elétrons em decorrência do potencial repulsivo deste campo elétrico presente, o qual acelera os elétrons secundários em direção ao ânodo e atrai os íons em direção ao cátodo, resultando em bombardeamento iônico e conseqüente aquecimento do mesmo (BRUNATTO, 2000).

Devido à importância da bainha catódica e da região luminescente nos processamentos de materiais, a seguir são realizados comentários gerais a respeito dessas regiões.

2.1.3.1 Bainha Catódica - Considerações Sobre o Processo de Aceleração e Colisões de Espécies Contra o Cátodo

O entendimento dos processos de aceleração e de colisões entre espécies na bainha é importante devido às transformações e reações que podem ser originadas na superfície do cátodo a partir de tais eventos. Além disso, esses processos desencadeiam o mecanismo de criação de elétrons secundários que são os principais responsáveis pela manutenção da descarga.

Na figura 4 são representados esquematicamente os processos de aceleração e colisões existentes na bainha catódica. Ressalta-se que as colisões entre espécies e o cátodo recebe o nome de *bombardeamento iônico*.

Os processos de colisões entre espécies iniciam-se quando íons se aproximam da interface da região luminescente com a bainha e então são acelerados, devido à ação do

campo elétrico existente, em direção ao cátodo. Ao longo do percurso que os íons realizam, podem ocorrer colisões entre eles e espécies neutras existentes na bacia. Tais colisões podem acarretar trocas de carga entre as espécies e/ou mudança de energia cinética e potencial destas (BRUNATTO, 2000; HOWATSON, 1965).

Em geral quando colisões com troca de carga desse tipo ocorrem, os íons formados passam a ser acelerados em direção ao cátodo. No entanto, a diferença de potencial entre eles e o cátodo passa a ser inferior em relação à diferença de potencial dos íons originais que adentraram na bacia e o cátodo. Ou seja, os novos íons passam a ser acelerados em função da queda de potencial restante entre o cátodo e a posição da colisão.

Devido a esses processos de colisões entre espécies, fica evidente que as espécies que efetivamente incidem no cátodo apresentaram uma energia média inferior à energia total da queda de potencial existente na bacia. Pode-se concluir também que o cátodo é bombardeado não somente por íons, mas também por átomos e moléculas que são arremessados contra ele, aumentando assim a possibilidade de ocorrer reações químicas nas regiões superficiais do cátodo se a superfície for reativa.

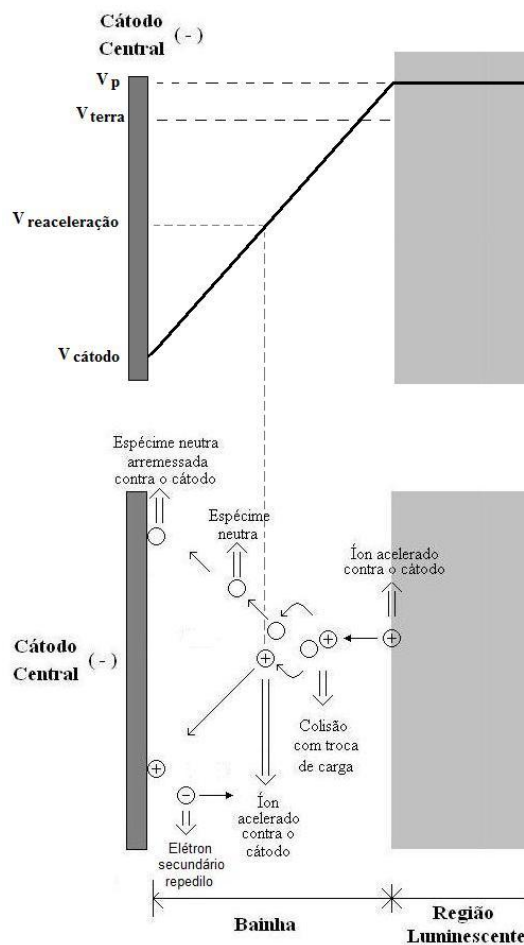


FIGURA 4 Esquema do processo de aceleração e colisão existente na bainha catódica (Adaptado de CHAPMAN, 1980).

Além disso, dependendo principalmente do tempo, da temperatura, do gradiente de concentração, do material do cátodo e do material das espécies incidentes, pode ser iniciado o processo de difusão atômica para o interior da amostra. Isso se torna tão mais acentuado quanto maior for a temperatura do processo e quanto maior for o gradiente de concentração química entre a superfície e o substrato da amostra (ASM HANDBOOK, 1990).

2.1.3.2 Região Luminescente - Criação de Espécies Ativas

A criação de espécies ativas, responsáveis pelo bombardeamento do cátodo, ocorre na região luminescente da descarga elétrica.

Basicamente, quando uma partícula (íon ou espécie neutra) é acelerada ou arremessada contra o cátodo um dos eventos possíveis de ocorrer é a ejeção de elétrons originalmente ligados aos átomos da superfície do cátodo. Tais elétrons arrancados são denominados *elétrons secundários* e ganham elevada energia pelo campo elétrico presente na bainha catódica, adentrando a região luminescente com alta energia.

Devido ao cátodo estar polarizado negativamente, tais elétrons secundários são fortemente acelerados contra a região luminescente da descarga, onde provocam uma série de colisões com os átomos/moléculas do gás que compõe o plasma. Essas colisões podem ocasionar o surgimento de espécies ativas por diversos processos, sendo os mais importantes indicados pelas reações abaixo para os gases nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂) (CHAPMAN, 1980).

- Ionização: $e + N_2 \rightarrow e + e + N_2^+$
 $e + H_2 \rightarrow e + e + H_2^+$
- Excitação: $e + N_2 \rightarrow e + N_2^*$
 $e + H_2 \rightarrow e + H_2^*$
- Dissociação: $e + N_2 \rightarrow e + N + N$
 $e + H_2 \rightarrow e + H + H$
- Relaxação: $N_2^* \rightarrow N_2 + h\nu$
 $H_2^* \rightarrow H_2 + h\nu$
- Recombinação: $e + Ar^+ + parede \rightarrow Ar$
 $e + H_2^+ + parede \rightarrow H_2$

onde: N_2^+ e H_2^+ são átomos ionizados; e é elétron; N_2^* e H_2^* são átomos e moléculas excitados; $h\nu$ corresponde a um fóton; e *parede* corresponde à carcaça do reator.

Os processos de ionização caracterizam-se pelo choque inelástico entre um elétron e um átomo ou moléculas do gás. Esse processo pode ocorrer tanto na região luminescente quanto na bainha catódica durante a fase de aceleração do elétron. Acontecendo a colisão na bainha, os dois elétrons produzidos pela ionização podem ser acelerados pelo campo elétrico, podendo produzir ionizações subseqüentes (PAVANATI, 2005).

Para os processos de excitação, tem-se que a energia transferida na colisão entre um elétron e um átomo ou uma molécula não é suficiente para promover a sua ionização. Porém, a absorção de energia da colisão faz com que um elétron do átomo migre para um determinado nível de energia superior, resultando na excitação do átomo.

Toda espécie excitada metaestável tende a retornar ao nível original. No momento em que os elétrons do átomo retornam para um nível mais baixo de energia, a energia inicialmente absorvida na colisão é liberada na forma de fótons. Esses fótons geralmente estão compreendidos na faixa de luz visível e são os responsáveis pela luminosidade característica do plasma (BRUNATTO, 2000; PAVANATI, 2005).

Para as reações de dissociação, a energia vinculada ao processo de colisão elétron-molécula está associada à energia de quebra das ligações entre os átomos de uma molécula. Já o processo de recombinação, geralmente necessita de um terceiro corpo para ocorrer. Desse modo, a maioria dessas reações ocorre nas proximidades do ânodo do sistema (PAVANATI, 2005).

Além dos elétrons secundários responsáveis pela maior parte dos processos acima mencionados, existem ainda dois outros tipos de elétrons: os *primários* e os *termalizados* (CHAPMAN, 1980). Como já mencionado anteriormente, os elétrons primários são originados a partir das colisões ionizantes no plasma e tem a característica de possuírem

baixa energia quando comparados a elétrons secundários. Já os elétrons termalizados são originados a partir de colisões entre elétrons primários e elétrons secundários.

2.1.4 Interações Entre o Plasma e a Superfície de Amostras

Ao longo dos últimos anos, especial atenção tem sido dada a estudos associados aos tratamentos assistidos por plasma de materiais. De modo geral, a utilização dessa tecnologia pode proporcionar uma série de alterações microestruturais e de propriedades mecânicas na superfície dos componentes tratados. Essas alterações são conseqüências, dentre outros fatores, do bombardeamento do cátodo pelas diversas espécies que compõe o plasma.

Segundo Chapman (1980), uma espécie ao bombardear a superfície do cátodo pode:

- Sofrer reflexão;
- Causar emissão de elétrons secundários;
- Causar aquecimento do cátodo;
- Ser implantado em camadas atômicas da superfície do cátodo;
- Promover um rearranjo microestrutural no interior do material como, por exemplo, aumentar o número de vazios.
- Provocar o arrancamento de átomos da superfície do cátodo – “*sputtering*”;
- Proporcionar reações químicas com o substrato.

Dos eventos acima descritos, pode-se destacar que o processo de aquecimento do cátodo é uma função da intensidade do bombardeamento de espécies do plasma. Em outras

palavras, quanto maior a energia acumulada durante o processo de aceleração de espécies ao longo da bainha catódica, maior será o aquecimento produzido na amostra.

O processo de aquecimento por si só pode promover grandes alterações microestruturais na amostra. Dependendo do material do cátodo e da temperatura que se obtém através do bombardeamento, podem-se ativar os mecanismos de recozimento, recristalização e aumento do tamanho de grão do material do cátodo.

Outro efeito que a temperatura pode proporcionar está associado ao processo de sinterização de materiais. Diversos são os estudos onde é empregado o bombardeamento do cátodo como fonte de geração de calor para realizar a sinterização de materiais (SEEBER, 2008; BRUNATTO, 1993; MARCHIORI, 2003; BINDER, 2006, LOURENÇO, 2004).

Outro evento que o processo de bombardeamento pode desencadear é o “*sputtering*” de átomos do cátodo para o plasma. Esse fenômeno de arrancamento de material da superfície do cátodo está associado à energia com que as espécies incidem na amostra. De modo geral, se a energia da espécie incidente for superior à *energia limiar* (de ligação) do material, haverá o fenômeno de “*sputtering*”. A energia limiar pode ser entendida como a energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos da rede cristalina, a fim de que possam ser ejetados para a fase gasosa (FONTANA, 1997).

Ressalta-se aqui que parte dos átomos arrancados da superfície do cátodo retorna para o próprio cátodo. Tal fenômeno ocorre mais facilmente para tratamentos conduzidos em elevada pressão. Basicamente, os átomos ao serem arrancados da superfície da amostra são impedidos em seu movimento pelas espécies do gás. Uma vez impedidos eles podem retornar ao cátodo ou difundir-se em direção à região luminescente. Quando retornam ao cátodo, tal fenômeno é denominado de *retrodifusão*.

Mason (2004), em seus estudos sobre a influência da pressão sobre o “sputtering” em descargas luminescentes, atribui como coeficiente de produção de “sputtering” secundário à taxa de átomos arrancados que não sofrem retrodifusão. Em termos práticos, esse coeficiente nos mostra a quantidade de átomos que efetivamente deixa o cátodo.

Outros eventos que são de interesse sob o ponto de vista de tratamento térmico de materiais são os processos de deposição de material do plasma (espécies ionizadas e neutras do gás) na superfície da amostra e as possíveis reações químicas entre esse material depositado e o próprio material da amostra. De modo geral, ambos os processos são bastante influenciados por fatores como a temperatura e tempo de tratamento.

A atuação desses dois fatores, juntamente com o aumento do gradiente de concentração entre elementos depositados na superfície da amostra e o seu substrato, são as bases para a realização de tratamentos termoquímicos como a cementação e a nitretação. Para o caso da nitretação, as principais espécies reativas responsáveis pela formação de nitretos são o N , N_2^+ , N_2^* e $(N_iH_j)^*$ (CHAPMAN, 1980).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentada uma revisão da literatura associada aos principais aspectos estudados nessa pesquisa. Primeiramente é apresentado no item 3.1 um resumo do histórico e das principais aplicações do nióbio. No item 3.2 são realizados comentários gerais sobre o processo de nitretação de materiais metálicos. No item 3.3 é discorrido sobre a importância do hidrogênio nos processos de nitretação a plasma. Por fim, no item 3.4, são apresentadas as teorias relacionadas aos aspectos metalúrgicos e termodinâmicos para os elementos nióbio, nitrogênio e hidrogênio.

3.1 NIÓBIO: HISTÓRICO E APLICAÇÕES

O nióbio é um metal refratário com temperatura de fusão de 2469°C, de número atômico 41 e que foi descoberto na Inglaterra no ano de 1801 por Charles Hatchett. Na época, Hatchett denominou o metal descoberto de “*columbium*” em homenagem à América, local de onde adveio o mineral em pesquisa. Posteriormente, Heinrich Rose, pensando ter descoberto um novo elemento, ao conseguir separá-lo do tântalo, deu-lhe o nome de nióbio (CBMM, 2010).

Devido ao pequeno volume de nióbio produzido na época, pois o mesmo era um subproduto do tântalo, a sua utilização era limitada pela disponibilidade e pelo elevado custo de sua produção. Datam, respectivamente, de 1925 e 1930 as primeiras utilizações do nióbio como substituinte do tungstênio em ferramentas de aço e na sua utilização para prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis (CBMM, 2010).

A partir de 1932, deu-se início a utilização do nióbio para melhorar a qualidade dos aços em geral e, como carbeto, passou também a ser empregado para a fabricação de ferramentas de corte rápido. No final da última guerra mundial o nióbio começou a ter emprego em propulsores a jato (ASM HANDBOOK, 1990).

Com a descoberta de grandes reservas de pirocloro (mineral de onde se extrai o nióbio) no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), por volta de 1950, a utilização desse material foi impulsionada, tendo grande importância no desenvolvimento de materiais para a indústria aeroespacial, nuclear e para fins relacionados à supercondutividade (CBMM, 2010).

Nesse mesmo período, em decorrência da corrida espacial, houve um grande interesse pelo nióbio por ele ser o mais leve entre os metais refratários. Em função disso, e também devido ao seu elevado ponto de fusão, ocorreu o desenvolvimento de ligas especiais para diversas aplicações. Exemplos de ligas desenvolvidas são as ligas Nb-Ti, Nb-Zr e Nb-Ta-Zr (ASM HANDBOOK, 1990).

Ainda por volta da década de cinquenta, a utilização do nióbio como elemento de liga em aços foi ampliada. Devido a estudos conduzidos na Inglaterra e nos Estados Unidos a empresa “*Great Lakes Steel*”, em 1958, lançou no mercado uma série de aços microligados contendo cerca de 400 gramas de nióbio por tonelada de aço. Em geral, com o desenvolvimento desses produtos, obtiveram-se materiais com características que até então eram somente verificadas para aços ligados de custo muito superior e de difícil processamento (CBMM, 2010).

Assim, com a descoberta de que a adição de pequenas quantidades de nióbio aos aços ao carbono melhorava consideravelmente suas propriedades, desenvolveu-se a produção e a utilização dessas microligas com grande vantagem econômica para a

engenharia estrutural, para os setores de exploração de óleo e gás e na fabricação de peças automotivas.

Esse desenvolvimento também possibilitou avanços em processos de fabricação como a usinagem, conformação e a soldabilidade de materiais. Essa última é uma consequência direta da redução da quantidade de carbono que é possibilitada aos aços através da adição de nióbio (CALLISTER, 5 ed; CHIAVERINI, 1987).

Outro grande marco do uso do nióbio ocorreu em 1966, através da sua utilização em superligas aeronáuticas. A superliga mais importante a se destacar é a Inconel 718, cujo aperfeiçoamento resultou numa família de superligas utilizadas em turbinas aeronáuticas e estacionárias mais modernas. Além da IN718 (que apresenta de 5,3 a 5,5% de Nb em sua composição), destacam-se as superligas IN706 (com 3% de Nb) e a IN625 (com 3,5% de Nb). Atualmente essas três superligas ainda são as mais utilizadas na confecção das turbinas a jato e, além disso, descobriu-se que seu emprego é perfeitamente adequado às indústrias nuclear, criogênica e petroquímica (CBMM, 2010).

Na área das ligas a base de nióbio verifica-se que elementos como titânio, zircônio, háfnio, tântalo, tungstênio e alguns outros metais, quando ligados ao nióbio, resultam em materiais com propriedades de engenharia altamente desejáveis. Exemplo clássico é a liga C-103, composta de nióbio, háfnio e titânio, que é usada como material refratário pela indústria aeroespacial por resistir a temperaturas acima de 1300°C e aceitar revestimentos contra oxidação. A C-103 é aplicada principalmente em propulsores e bocais de foguetes e está sempre presente na saia do motor Pratt & Whitney F100, um gerador de potência de alto desempenho, usado nos caças F15 e F16 (CBMM, 2010).

Com relação ao atual perfil do consumo de nióbio, verifica-se a seguinte distribuição: 75% para a fabricação de aços microligados; 12% são empregados na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor; 10% na produção de superligas

(frequentemente utilizados na forma de óxidos, carbetos e nitretos de nióbio); e 3% para materiais diversos e outras finalidades (comumente também utilizados na forma de óxidos, nitretos e carbetos de nióbio) (CBMM, 2010; FOUNTAIN e MCKINSEY, 1963).

Como elemento de liga em materiais ferrosos a distribuição da utilização do nióbio atualmente apresenta-se em: 29% utilizado em tubos e conexões, 28% em componentes estruturais, 25% em peças e acessórios automotivos, 10% em autopeças e 8% em outros segmentos (MENON, 2002).

Com relação à utilização dos óxidos de nióbio, que representam 13% do mercado mundial da substância, verifica-se que o óxido Nb_2O_5 corresponde a mais de 90% do total dos óxidos utilizados. Esse óxido é a matéria-prima utilizada para obtenção de produtos de terceira geração, tais como: níquel-nióbio, ferro-nióbio de alta pureza, óxidos especiais de nióbio (grau ótico e grau cristal) e nióbio metálico. Também se verifica que a maior parte da produção desse óxido de nióbio é destinada às indústrias de superligas, na produção de supercondutores de energia e na indústria aeroespacial e ótica (YAN e FRAY, 2002).

De modo mais específico com relação às aplicações do óxido de nióbio, vêem-se a sua utilização em materiais intermetálicos, revestimentos, nanomateriais, catalisadores, dispositivos eletrônicos, materiais supercondutores, capacitores cerâmicos, nas indústrias óptica, civil, automobilística e naval (YAN e FRAY, 2002).

Quanto ao uso de nitretos e carbetos de nióbio, tem-se que esses produtos podem ser empregados como revestimentos em materiais com a finalidade de se melhorar sua resistência ao desgaste, fadiga ou corrosão, além de serem empregados em ferramentas de corte (SEN, 2005).

Destaque deve ser dado também à utilização do nióbio em materiais empregados atualmente como supercondutores. Em sua forma pura, o nióbio apresenta temperatura crítica de transição (T_c) de não supercondutor para um supercondutor de 9,46 K. Nessa

temperatura o material passa a apresentar resistência baixíssima à passagem de corrente elétrica e passa a apresentar diamagnetismo perfeito, ou seja, propriedade que é definida como o estado em que acontece a expulsão do interior do material (parcial ou completa) do campo magnético aplicado externamente (SANJINÉS, 2006; BRANÍCIO, 2001).

Além do nióbio puro, os materiais NbC, NbN, Nb₃Sn e Nb₃Ge também apresentam a característica da supercondutividade. Como vantagem em relação ao nióbio puro, tais materiais apresentam suas temperaturas críticas de transição superiores. Destaque especial se dá à liga de germânio e nióbio Nb₃Ge que, até a data de 1986, foi a liga com a maior temperatura crítica conhecida ($T_c = 23\text{K}$). Atualmente essa é uma das ligas mais utilizadas na medicina na técnica de imagem de ressonância magnética (IRM) (BRANÍCIO, 2001).

3.2 NITRETAÇÃO POR PLASMA DE MATERIAIS METÁLICOS

Os processos de nitretação por plasma constituem-se em uma importante técnica que vem sendo utilizada industrialmente ao longo das últimas décadas com o intuito de se melhorar as características de superfícies dos materiais.

Basicamente, os processos de nitretação são tratamentos termo-físico-químicos que se fundamentam em provocar um endurecimento superficial de amostras através do acréscimo de nitrogênio a sua superfície (ASM HANDBOOK, 1990).

Com a execução de tal processo, procura-se conferir aos materiais uma melhora em suas propriedades mecânicas, químicas e tribológicas. Dentro dessas propriedades, as principais características que se pretende aprimorar em um material são: a sua dureza superficial, a resistência à fadiga, a resistência à corrosão, o seu coeficiente de atrito e a

sua resistência ao desgaste (ITAL, 2008; LIANG, 2003; ALVES JR, 2001; CHYOU e SHIH, 1990).

O processo de nitretação por plasma apresenta uma série de vantagens em relação aos processos convencionais a gás e banho de sais. Dentre elas destacam-se (ALVES JR, 2001; MANFRINATO, 2006):

- Menores tempos de tratamento para obtenção de igual camada nitretada nas técnicas convencionais;
- Boa reprodutibilidade de resultados em função da flexibilidade no controle dos diversos parâmetros de processamento;
- Possibilidade de realização de tratamentos em temperaturas mais baixas;
- Obtenção de maiores uniformidades de espessura de camada nitretada em toda área superficial do componente tratado;
- Confere economia de energia, pois nos tratamentos são aquecidas apenas as peças. (ao contrário do processo a gás onde forno inteiro é aquecido);
- Confere economia de gás, pois os tratamentos geralmente são conduzidos a baixa pressão;
- Apresenta facilidade de automação;
- Possibilita a realização de tratamentos localizados;

Como principais desvantagens do processo a plasma podem-se destacar:

- O elevado custo dos equipamentos necessários ao tratamento;
- Possibilidade de ocorrer indesejado efeito de cátodo oco em peças com geométrica mais complexa;

- Possibilidade de ocorrer superaquecimento localizado em partes da peça;
- Possibilidade de abertura de arcos com danificação da superfície das amostras.

De modo geral, podem-se realizar tratamentos de nitretação em diversos tipos de materiais, sejam eles ferrosos, não ferrosos, ligas ou materiais puros. Nesses tratamentos também é comum utilizar uma mistura de gases para compor a atmosfera de tratamento, sendo o hidrogênio e o argônio os gases mais empregados em conjunto com o nitrogênio.

3.2.1 Nitretação por Plasma de Metais e Ligas Ferrosas

Como já comentado, os processos de nitretação podem ser executados para uma gama muito grande de materiais. Industrialmente, os materiais ferrosos são os que representam a maior quantidade das peças tratadas em função de serem os materiais mais empregados em aplicações de engenharia.

Em função disso, também existe uma grande quantidade de pesquisas relacionadas ao tratamento de nitretação por plasma desses materiais. Exemplos desses estudos são os trabalhos associados à nitretação de aços ao carbono, aços ligados e aços inoxidáveis realizados por pesquisadores como Fanchin (2000), Wang (2008), Wanke (2003), Reis (2006) (2008), Renevier (1999), Marinho (2002) e Ital (2008).

3.2.1.1 Nitretação por Plasma de Aços ao Carbono, Aços Ligados

De modo específico aos tratamentos de nitretação em aços ao carbono e baixa liga, vê-se que esses são processos relativamente comuns na indústria em decorrência dos conhecidos benefícios que o uso dessa técnica agrega a esses materiais.

Paralelamente a isso, as pesquisas atualmente desenvolvidas com esses materiais estão voltadas à otimização de parâmetros de processamento, com a intenção de se determinar as melhores condições econômicas e de qualidade dos componentes tratados.

Dentre os parâmetros de controle dos tratamentos de nitretação que atualmente são mais estudados em nível científico destacam-se: a concentração dos gases da mistura gasosa, a temperatura e pressão de tratamento, o tempo de processamento, o tempo de pulso ligado da fonte de potência, o fluxo de mistura gasosa, dentre outros.

Exemplos desses estudos são representados pelos trabalhos desenvolvidos por pesquisadores como Fanchin (2000), Wang (2008) e Wanke (2003).

Fanchin (2000) avaliou a influência do tempo de pulso ligado no tratamento de nitretação do aço tipo SAE 1011. Como resultado principal alcançado, Fanchin (2000) verificou que esse tipo de aço não apresenta sensibilidade às variações do tempo de pulso ligado para as condições de tratamento estudadas (520°C, 6 mBar de pressão, 3 horas de tratamento e mistura gasosa de 20% N₂ – 80% H₂). Especificamente, foi verificado por Fanchin (2000) que nos curtos tempos em que o plasma permaneceu desligado (no máximo 300 ms), as espécies do plasma responsáveis pela nitretação permaneceram ativas e o mecanismo efetivo de nitretação permaneceu o mesmo.

Wang (2008), estudando o processo de nitretação em cátodo oco de um aço baixa liga, procurou verificar a influência no tratamento para a condição da amostra estar ou não polarizada com os cátodos.

Como resultados gerais, não foram obtidas diferenças mensuráveis nos resultados dos tratamentos conduzidos com a amostra estando ou não polarizada. Como resultado secundário obtido, Wang (2008) constatou um grande aumento da resistência à corrosão para todas as amostras nitretadas em função da combinação do nitrogênio com os demais elementos do aço estudado.

Já Wanke (2003) avaliou a influência que a temperatura e a atmosfera do plasma proporcionam na nitretação iônica do aço rápido M2 convencional e sinterizado. Na nitretação desses aços, ligados principalmente ao cromo e ao molibdênio, foram adotadas temperaturas de 400, 450 e 500°C e atmosferas de tratamento compostas por 100% N₂, 80% N₂-20% H₂ e 20% N₂-80% H₂. As pressões utilizadas variaram entre 2.7 (360 Pa) e 10.7 Torr (1426 Pa).

Como principal resultado obtido com relação à variação da atmosfera de tratamento, destaca-se que pode haver a formação de uma zona de difusão com ou sem camada de nitretos (branca ou escura) dependendo da quantidade de hidrogênio na atmosfera de tratamento. Além disso, esse estudo mostra que tanto a espessura quanto a microdureza da camada formada para uma mesma atmosfera é maior nas amostras de aço rápido M2 convencional do que nas amostras sinterizadas.

Com relação à variação da temperatura, destaca-se que o aumento desse parâmetro proporcionou um aumento das espessuras nitretadas das amostras convencionais para as condições de 80% N₂-20% H₂ e 20% N₂-80% H₂ de atmosfera.

Para a amostra nitretada em nitrogênio puro houve uma redução da espessura da camada nitretada com o aumento da temperatura de tratamento. Isso em função da ausência de hidrogênio no sistema, que é responsável por promover a retirada de oxigênio formador de camadas óxidas que dificultam a difusão de nitrogênio para o interior da amostra.

3.2.1.2 Nitretação por Plasma de Aços Inoxidáveis

Com relação às pesquisas associadas aos aços inoxidáveis podem-se destacar os trabalhos de Renevier (1999) e Reis (2006), onde amostras de aço inoxidável tipo AISI 316L foram nitretadas por plasma.

O trabalho de Renevier (1999) foi conduzido à baixa temperatura (307 e 407°C) e em atmosfera composta por argônio e nitrogênio na pressão de 0.4-0.8 Pa (0.003-0.006 Torr). Os tempos utilizados variaram de pequenos intervalos de tratamento (5, 10, 15, 30 e 60 minutos) a longos tempos de tratamento (4, 5, 7.5 e 9 horas). Através desses tratamentos foram determinadas nas amostras as suas concentrações superficiais de nitrogênio, as espessuras de camada nitretada e obtidas as análises por difração de raios x.

De modo geral, Renevier (1999) constatou que a concentração química de nitrogênio na superfície das amostras é uma função da temperatura de tratamento e passa a apresentar um comportamento estável em termos de concentração para tempos de tratamento superiores a 1 hora. Isso em virtude de o processo de fixação de nitrogênio na superfície passa a ser influenciado pelo seu processo de difusão.

Em oposição a Renevier (1999), Reis (2006) realizou seus tratamentos de nitretação em altas temperaturas. As temperaturas adotadas no estudo foram de 470, 650, 750, 850 e 1150°C para um tempo de tratamento de 5 horas. A pressão de tratamento foi mantida em 1333 Pa (10 Torr) e composta de uma mistura gasosa de 90% N₂ - 10% H₂.

Como principais resultados alcançados constatou-se que a espessura da camada nitretada apresentou aumento para temperaturas de tratamento de até 750°C. Além disso, Reis verificou que a dureza ao longo da seção transversal dos corpos de prova é uma

função da morfologia dos nitretos formados nas camadas nitretadas, e que essa morfologia possui relação com a temperatura de tratamento (REIS, 2006).

Além dos trabalhos em nível de pesquisa e desenvolvimento, há trabalhos como o de Marinho (2002), onde é apresentada uma aplicação prática do processo de nitretação por plasma em peças de aço inoxidável martensítico AISI 17-4 PH.

Marinho (2002) utilizou-se dessa técnica de tratamento para promover um maior endurecimento superficial de ponteiros de conexão de “risers”, objetivando um aumento da sua resistência ao desgaste e a erosão.

Além do aumento da resistência, com a realização dos tratamentos foi alcançado um aumento da resistência à corrosão do aço para todas as condições de tratamento executadas.

3.2.2 Nitretação por Plasma de Metais e Ligas Não Ferrosas

Do mesmo modo que os materiais ferrosos, também é grande a quantidade de estudos associados ao processo de nitretação por plasma de materiais não ferrosos. Dentre essa classe de materiais, destacam-se as pesquisas relacionadas ao processamento de metais e ligas de alumínio, titânio e metais refratários.

3.2.2.1 Nitretação por Plasma de Alumínio e suas Ligas

Podem-se destacar como exemplos de estudos do processo de nitretação do alumínio e suas ligas os trabalhos desenvolvidos por Gredelj (2002a) (2002b), Telbizova (2001), Callejas (2009), Moradshahi (2006), Stock (1997) e Chu. (1996)

Gredelj (2002a), estudando o processo de nitretação por plasma da liga de alumínio 2011, desenvolveu experimentos onde foram variadas a temperatura de tratamento (de 50 a 575°C) e a diferença de potencial aplicada entre os cátodos do equipamento (de 100 a 400V). A pressão de tratamento adotada foi de 6.5×10^{-3} Torr de N_2 (0.86 Pa). Em todos os experimentos e os tempos de tratamento foram de 60 minutos para a amostra tratada a 50°C e de 180 minutos para as demais amostras. Gredelj (2002a) realizou também uma etapa prévia de bombardeamento iônico para limpeza e remoção de óxidos das amostras. Essa etapa teve tempo de 30 minutos para todos os corpos de prova e a diferença de potencial aplicada entre os cátodos do equipamento foi a mesma ddp aplicada durante o tratamento. Ou seja, quando a limpeza foi realizada a 150 V o tratamento também foi realizado a 150 V.

Como resultados gerais obtidos, Gredelj (2002a) constatou que tanto a temperatura quanto a diferença de potencial aplicada aos cátodos influenciam o surgimento de nitretos de alumínio nas amostras. De modo mais específico, foi constatado que a elevação da temperatura de tratamento atua de modo a aumentar o processo de reação entre o nitrogênio e o alumínio, favorecendo assim o aumento da camada nitretada.

Com relação à variação de potencial aplicada aos cátodos, Gredelj (2002a) verificou que quanto maior a ddp aplicada maior é a quantidade de nitretos formados na amostra. Isso em decorrência da maior energia que é empregada nos mecanismos de bombardeamento iônico. Essa intensificação do bombardeamento iônico acelera o processo

de remoção da camada óxida superficial das amostras, aumentando assim a exposição de Al metálico para reação com o nitrogênio presente no plasma. Esse bombardeamento mais intenso também faz com que a rugosidade superficial das amostras aumente.

Além de Gredelj (2002a), Callejas (2009), estudando a nitretação da liga 6061T6 em pressões na ordem de 2.66 Pa (2×10^{-2} Torr) e na temperatura de 400°C, também constatou o aumento da rugosidade superficial à medida que se eleva a tensão aplicada aos eletrodos. Callejas (2009) evidencia também que a presença de argônio na mistura de gases que compõe o plasma aumenta de modo considerável da rugosidade do corpo de prova tratado.

Moradshahi (2006) realizou estudos de nitretação por plasma com amostras de alumínio puro 1100 e com a liga de alumínio-cobre 2025. Nesses estudos, Moradshahi (2006) procurou verificar a influência que o tempo, a pressão e a concentração gasosa de trabalho proporcionam nos tratamentos. Para tanto, os tratamentos de nitretação foram realizados em duas etapas, sendo a primeira uma etapa de remoção, por bombardeamento iônico, da camada de óxido de alumínio superficial das amostras. Essa primeira etapa foi realizada a 400°C, na pressão de 20 Pa (0.15 Torr) por um tempo de 50 minutos. A mistura gasosa utilizada foi de 50% Ar 50% H₂ e a diferença de potencial aplicada aos cátodos da câmara de tratamento nessa etapa foi de 800 V.

Após essa etapa inicial, os tratamentos de nitretações foram conduzidos variando-se o tempo de tratamento, a pressão e a concentração gasosa. O nitrogênio e o hidrogênio foram os gases utilizados nas nitretações com pressões de tratamento variando entre 46,5 e 80 Pa (0.35 a 0.6 Torr). As concentrações de hidrogênio nas misturas estudadas foram de 10%, 20% e 40%. Os tempos de tratamento variaram entre 5 e 20 horas para uma temperatura de tratamento fixa de 400°C. Para essa etapa de nitretação a diferença de potencial aplicada aos cátodos foi de 700 V.

Como resultados principais obtidos, Moradshahi (2006) alcançou espessuras nitretadas de aproximadamente 2.2 μm para a condição de 20 horas de tratamento, pressão de 80 Pa e para a mistura de 80% N_2 + 20% H_2 . Além disso, Moradshahi (2006) constatou que a atividade e densidade do nitrogênio próximo à superfície das amostras aumentam com o aumento da pressão de tratamento. Isso desencadeia um aumento da taxa de formação de nitretos na amostra. Também foi constatado que a adição de hidrogênio à mistura gasosa é benéfica ao tratamento. De modo mais específico, verificou-se que concentrações de hidrogênio de 20% na mistura gasosa conduzem melhores resultados de nitretação.

Com relação à influência do tempo de tratamento, visualizou-se que a camada de nitretos evolui linearmente para os menores tempos utilizados (5 horas). Além disso, verificou-se que a formação de AlN está condicionada a existência de Al livre para reagir. Com o aumentar do tempo de tratamento, é diminuída a difusividade do nitrogênio para o interior da amostra e do alumínio para a superfície em função do surgimento de uma fina camada de nitreto AlN. Com isso, a evolução do processo de nitretação passa a assumir um comportamento parabólico com relação ao tempo.

3.2.2.2 Nitretação por Plasma de Metais Refratários

Com relação à nitretação de metais refratários, podem-se destacar os estudos realizados por Jauberteau (1999) (2008), Mändl (2004) e Ganin (2006), associados ao processo de nitretação de molibdênio e ao estudo de propriedades dos seus nitretos.

Jauberteau (1999) conduziu estudos de nitretação por plasma, ativado por microondas, de amostras de molibdênio depositado sob um substrato de vidro. Nesses

estudos foram avaliados os processos de nitretação para temperaturas de 400 e 600°C. A faixa de pressão utilizada foi de 130 a 1300 Pa (~1 a 10 Torr) para uma mistura gasosa de N₂ puro, Ar-10% N₂, Ar-35% N₂ e Ar-25% N₂-30% H₂. O tempo de tratamento foi mantido constante em 20 minutos para todos os experimentos.

Através desses experimentos Jauberteau (1999) levantou os perfis de concentração de molibdênio, nitrogênio, oxigênio e carbono ao longo da seção das amostras. Os levantamentos desses perfis indicam que a mistura gasosa utilizada no tratamento influencia de maneira direta na difusividade do nitrogênio no interior da amostra. De modo mais específico verificou-se que as misturas Ar-35% N₂ e Ar-25% N₂-30% H₂ possibilitaram uma maior difusão do nitrogênio para o interior da amostra quando comparado com a mistura Ar-10% N₂ e o N₂ puro. Esse processo de aumento da difusividade de nitrogênio nas amostras é justificado por Jauberteau (1999) em função do aumento da adição de argônio à mistura gasosa, que seria responsável por uma remoção do oxigênio presente nas camadas superficiais das amostras de molibdênio.

Ainda constatou-se que a inclusão de hidrogênio à mistura gasosa influencia de maneira drástica o perfil de concentração de nitrogênio nas amostras. Isso devido à remoção que o hidrogênio realiza de óxidos passivados e carbeto presentes em camadas das amostras de molibdênio. De modo geral, esse processo de remoção favorece o mecanismo de difusão do nitrogênio nas amostras (JAUBERTEAU, 1999).

Mändl (2004), também estudando o processo de nitretação de molibdênio, desenvolveu seus trabalhos de implantação iônica em corpos de prova de molibdênio puro para a faixa de temperatura variando entre 500 a 750°C. A pressão de trabalho adotada foi de 3×10^{-3} mbar (~0,0022 Torr) e os tempos de tratamento variaram entre 30 e 60 minutos.

De modo geral, Mändl (2004) verificou que em temperaturas próximas a 580°C há o início de uma transformação de fase do nitreto c-Mo₂N (Cúbico de corpo centrado) para

t-Mo₂N (Tetragonal de corpo centrado). Essa alteração de fase acarreta em um aumento considerável do processo de difusão do nitrogênio nas amostras.

Outras caracterizações e propriedades de nitretos de molibdênio, como o MoN e o Mo₅N₆, são apresentados por Ganin (2006) em seu trabalho sobre síntese e caracterização de nitretos de molibdênio hexagonais.

3.2.2.3 Nitretação por Plasma de Titânio e suas Ligas

O titânio e suas ligas também têm seu processo de nitretação bastante estudado. Diversas pesquisas conduzidas para esse material objetivam promover uma ampliação de propriedades mecânicas e tribológicas através de tratamentos de nitretação. Exemplos dessas pesquisas são os trabalhos desenvolvidos por Yllbas (1999), Sobiecki (2002) e Souza (2001).

Yllbas (1999) conduziu tratamentos de nitretação para a liga Ti-6Al-4V com a finalidade de estudar e promover melhoras em suas propriedades tribológicas. As temperaturas utilizadas nos diversos experimentos foram de 450 e 520°C. A atmosfera de tratamento foi composta de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio. As diferenças de potencial utilizadas nos tratamentos variaram entre 400 e 700 volts e as pressões de tratamento variaram entre 460 e 510 Pa (3.45 a 3.82 Torr). Para todos os experimentos houve uma etapa de limpeza em atmosfera de argônio e hidrogênio por 45 minutos.

Como resultado mais expressivo, Yllbas (1999), verificou que o surgimento de uma camada nitretada na liga de titânio pode promover uma melhora em sua resistência ao desgaste em valores que variam de 30 a 90% em função das condições de tratamento adotadas.

Outra pesquisa associada ao estudo de propriedades mecânicas de ligas de titânio foi o trabalho desenvolvido por Sobiecki (2002). Nessa pesquisa, foram estudados os efeitos dos tratamentos de nitretação, oxinitretação e carbonitretação para ligas Ti-(1-2.5%)Al-(0.7-2%)Mn. Tais tratamentos foram conduzidos a 800°C em atmosferas de nitrogênio, nitrogênio + ar (2% em volume) e nitrogênio + metano (15% em volume). Os tempos de tratamento adotados foram de 3, 6 e 12 horas e a pressão utilizada de 4 hPa.

De modo geral, Sobiecki (2002) constatou os melhores resultados para dureza, espessura do filme superficial e de resistência ao desgaste, primeiramente, para as amostras carbonitretadas. Posteriormente para os corpos de prova nitretados e, por fim, para as amostras oxinitretadas.

Além do estudo da evolução de propriedades mecânicas, outra linha de pesquisa também muito empregada na caracterização de materiais consiste em se realizar ensaios de avaliação da sua estabilidade térmica, da resistência à corrosão e oxidação.

Com relação à utilização dessa metodologia ao titânio e sua ligas, há estudos onde é avaliado o processo de oxidação de amostras previamente nitretadas. Esse procedimento é justificado em função de que dependendo da composição química da liga e das condições do meio onde ela é empregada pode existir acentuada oxidação do material. Estudos como o de Gurrappa (2006) e Wen-bo (2007) são exemplos desse tipo de linha de pesquisa.

Gurrappa (2006) estudou a influência que o processo de nitretação causa em corpos de prova da liga IMI 834 (Ti-Al-Nb e Ti-Al-Nb-Mo) submetidos a atmosferas oxidantes nas temperaturas de 800 e 900°C. Em linhas gerais, foi verificado que o processo de nitretação proporcionou um aumento considerável da resistência à oxidação de todas as amostras para as primeiras 20 horas de tratamento.

3.3 INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NOS PROCESSOS DE NITRETAÇÃO

Em diversos tratamentos a plasma, como a nitretação, cementação e sinterização, é comum a utilização do gás hidrogênio na composição da mistura gasosa dos gases que compõe o plasma.

Segundo Bougdira (1991), em seus estudos sobre a influência do hidrogênio na nitretação de ferro em plasma pulsado, a adição de hidrogênio na mistura gasosa provoca um aumento da quantidade de espécies ativas no plasma, com reflexo direto na quantidade de nitrogênio fornecida ao cátodo. Esse fenômeno é decorrência da maior facilidade de ionização do hidrogênio em relação a outros gases da mistura que compõe o plasma. Essa maior facilidade de ionização favorece o surgimento de uma maior quantidade de espécies ativas como as apresentadas no item 2.1.3.2.

Bougdira (1991) ainda apresenta em seus estudos que concentrações em torno de 10% de hidrogênio são suficientes para promover um aumento da corrente de descarga e da temperatura da amostra, promovendo assim um aumento da taxa de “sputtering” e da difusão de nitrogênio nas amostras para as condições estudadas.

Do mesmo modo que Bougdira (1991), Tamaki (2000), em seus estudos sobre a influência do hidrogênio na evolução de camadas nitretadas de titânio por plasma, verifica que a adição de hidrogênio à mistura gasosa proporciona um aumento das espécies ativas no plasma. Esse processo de aumento de espécies desencadeou o aumento de espessura da camada nitretada e da camada de difusão nos trabalhos realizados.

Com relação à qualidade das superfícies tratadas, Taktak (2008), estudando os efeitos que a variação da mistura gasosa $H_2 + N_2$ causa em propriedades tribológicas de amostras de duplex nitretadas por plasma, verificou que a atmosfera de tratamento com hidrogênio influencia na qualidade da camada nitretada. De modo mais específico, as

nitretações conduzidas por Taktak apresentaram concentrações de hidrogênio de 0%, 25%, 50% e 75% para o restante da mistura de nitrogênio. Os melhores resultados para o coeficiente de atrito das amostras estudadas foram obtidos para as amostras tratadas com 50% de hidrogênio na mistura. Com relação à avaliação da resistência ao desgaste, verificou-se que a amostra tratada em atmosfera de 75% N_2 + 25% H_2 obteve o melhor resultado em função da dura e frágil camada nitretada.

Além dos efeitos na descarga elétrica e na qualidade das amostras tratadas citados acima, a adição de hidrogênio à mistura gasosa dos gases formadores do plasma favorece a remoção de oxigênio do sistema. De modo mais específico, em elementos como as superfícies das amostras e paredes do reator há a presença de óxidos superficiais. Tais óxidos podem ser desestabilizados com a redução da pressão e o aumento da temperatura da câmara de tratamento, lançando assim oxigênio no sistema. Esse oxigênio lançado “captura” elétrons da descarga para assumir uma condição mais estável. Com menos elétrons no sistema o processo de ionização dos gases é reduzido, fazendo com que o processo de bombardeamento da amostra decresça e, por consequência, também diminua a sua temperatura. Desse modo, a adição de hidrogênio à mistura tem a finalidade de fazê-lo se ligar ao oxigênio, formando água e sendo eliminada juntamente com a mistura gasosa (BRUNATTO, 2000; LEYLAND, 1990).

Outro fator de interesse que a adição de hidrogênio promove no tratamento consiste em promover uma maior estabilidade do regime de descarga. Ou seja, em determinadas concentrações o hidrogênio atua de modo a evitar o surgimento de micro-arcos. Essa característica de garantir maior estabilidade também está associada ao processo de combinação entre o hidrogênio e o oxigênio do sistema (BRUNATTO, 2000; LEYLAND, 1990).

3.4 ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS PARA OS ELEMENTOS NIÓBIO, NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO

Nitreto, carbetos e carbonitreto de metais refratários têm recebido considerável atenção nos últimos anos em função de apresentarem propriedades altamente desejáveis como estabilidade térmica, elevado ponto de fusão, elevada dureza e resistência à corrosão.

De modo específico ao estudo e a utilização de nitreto de nióbio, além das propriedades acima destacadas, especial atenção tem sido dada atualmente na sua utilização como materiais supercondutores e na indústria de componentes eletrônicos.

Dos nitreto de nióbio mais comumente estudados podem-se destacar o β -Nb₂N (hexagonal simples), γ -Nb₄N₃ (tetragonal), δ -NbN (cúbico de corpo centrado) e o ϵ -NbN (hexagonal simples). Comentários mais detalhados de cada um desses nitreto serão realizados no item 3.4.1.

Na figura 5 é apresentado o diagrama de fases nióbio-nitrogênio. Nesse diagrama é possível verificar as diversas fases presentes ao longo da variação de nitrogênio em uma liga Nb-N. Essa variação é expressa tanto em porcentagem de átomos quanto em porcentagem em peso de nitrogênio. Esses limites são, respectivamente, de 63% e 20%. Verifica-se ainda como um ponto importante do diagrama o ponto de máxima solubilidade do nitrogênio como solução sólida no nióbio. Tal valor corresponde aproximadamente a 3% em peso de nitrogênio para a temperatura próxima de 2350°C.

Além disso, o diagrama permite identificar as respectivas temperaturas de dissociação e fusão das diversas ligas, bem como as temperaturas e as concentrações de mudança de fases. Como temperaturas mais importantes do diagrama, podem-se destacar as cinco temperaturas de transformações isotérmicas (1250°C, 1370°C, 2200°C, 2350°C e 2430°C), além da temperatura de fusão do nióbio metálico (2469°C).

Verifica-se da literatura que os processos de formação de nitretos de nióbio estão associados, principalmente, a fatores como a temperatura, pressão e a concentração química de nitrogênio e em que são conduzidos os tratamentos.

Estudos como os de Zhitomirsky (1998), Han (2004), Sandu (2006), Buscaglia (1999), Angelkort (2001), Joguet (1998) e Xin-Kang (2007) são exemplos de trabalhos que evidenciam a dependência desses fatores.

Nos itens 3.4.1 e 3.4.2 que seguem, são apresentadas características e propriedades gerais dos principais nitretos estáveis e metaestáveis de nióbio. No item 3.4.3 são discutidas as influências que fatores como a temperatura, a composição química e a pressão de tratamento proporcionam na formação de nitretos de nióbio. No item 3.4.4 são realizados comentários gerais sobre os aspectos termodinâmicos das reações de nitretação de nióbio.

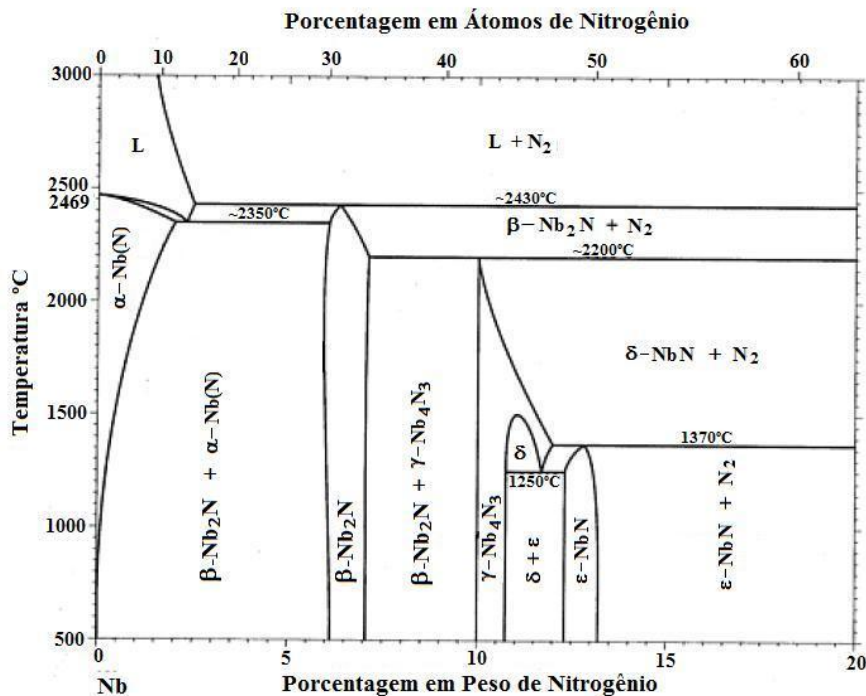


FIGURA 5 Diagrama de fases Nb-N (Adaptado de ASM HANDBOOK, 1990).

3.4.1 Nitretos de Nióbio Estáveis

3.4.1.1 Fase β -Nb₂N

O nitreto β -Nb₂N apresenta estrutura do tipo hexagonal simples, densidade de 8,31 g/cm³ e, para uma pureza de 98,8%, possui coloração de cristais negro-acinzentados ou cinzentos. Verifica-se ainda que o nitreto β -Nb₂N possui uma relação estequiométrica da ordem de 33,33% de nitrogênio e de 66,66% de nióbio, em átomos e apresenta-se como o mais estável do sistema Nb-N, possuindo, de acordo com a figura 5, uma estabilidade térmica de 2430°C (ASM HANBOOK, 1990; JARDIM, 2007).

Segundo pesquisadores como Fontalvo (2007), que realizou ensaios tribológicos em filmes finos de nitretos de nióbio depositados em um substrato de aço rápido M2, e Sanjinéz (2006), que estudou estados eletrônicos e propriedades físicas dos nitretos β -Nb₂N e ε -NbN, o nitreto β -Nb₂N pode apresentar dureza variando entre 30 e 35 GPa. Ainda segundo Fontalvo (2007) o módulo de Young verificado para o nitreto β -Nb₂N foi de 400 GPa.

Em termos de materiais supercondutores, o nitreto β -Nb₂N apresenta uma resistividade à corrente intermediária em relação aos nitretos ε -NbN e δ -NbN, como é possível visualizar na figura 6. De modo geral, os valores de propriedades físicas encontradas para os diferentes tipos de nitretos de nióbio podem apresentar diferenças consideráveis. Essas diferenças são conseqüências da atuação de diferentes parâmetros de processamento na formação dos nitretos. Dos fatores principais que promovem alteração de propriedades podem-se destacar:

- As temperaturas de tratamento;
- A pressão de tratamento;
- A concentração gasosa de nitrogênio;
- A diferença de potencial aplicada aos eletrodos (em processos onde há essa configuração).

3.4.1.2 Fase γ -Nb₄N₃

A fase γ -Nb₄N₃ apresenta estrutura do tipo tetragonal de corpo centrado, densidade de 8,43 g/cm³ e, para uma pureza de 98,9%, coloração de cristais acinzentados. Além disso, o nitreto γ -Nb₄N₃ possui uma relação estequiométrica da ordem de 42,86% de nitrogênio e 57,14% de nióbio, em átomos. De acordo com a figura 3.15, a fase γ -Nb₄N₃ apresenta uma estabilidade térmica superior a da fase ε -NbN (hexagonal) e uma região de transição, variando entre 1370 e 2200°C, com a fase δ -NbN (cúbica) (ASM HANBOOK, 1990; JARDIM, 2007).

3.4.1.3 Fase ε -NbN

A fase ε -NbN apresenta estrutura do tipo hexagonal simples, densidade de 8,47 g/cm³ e, para uma pureza de 99,0%, apresenta coloração de cristais negro-acinzentados ou cinzentos. Essa fase possui uma relação estequiométrica de 50% de nitrogênio e 50% de nióbio, em átomos. O nitreto ε -NbN apresenta-se como o termicamente menos estável do

sistema Nb-N, possuindo, de acordo com a figura 5, uma estabilidade térmica de 1370°C (ASM HANBOOK, 1990; JARDIM, 2007).

Segundo Fontalvo (2007) e Sanjinéz (2006), a dureza para esse nitreto pode variar de 40 a 45 GPa. Ainda segundo Fontalvo, o módulo de Young verificado para o nitreto ϵ -NbN variou de 580 a 640 GPa.

Também Benkahoul (2004), estudando as propriedades estruturais e mecânicas de filmes finos de nitreto de nióbio a base de nitretos do tipo hexagonal (ϵ -NbN) e cúbico (δ -NbN) obtidos por “sputtering” atômico, obteve dureza de aproximadamente 40 GPa para o nitreto ϵ -NbN.

Em termos de supercondutividade, o nitreto ϵ -NbN é o que apresenta a menor resistividade, conforme apresentado na figura 6, antes de apresentar a característica de supercondutividade.

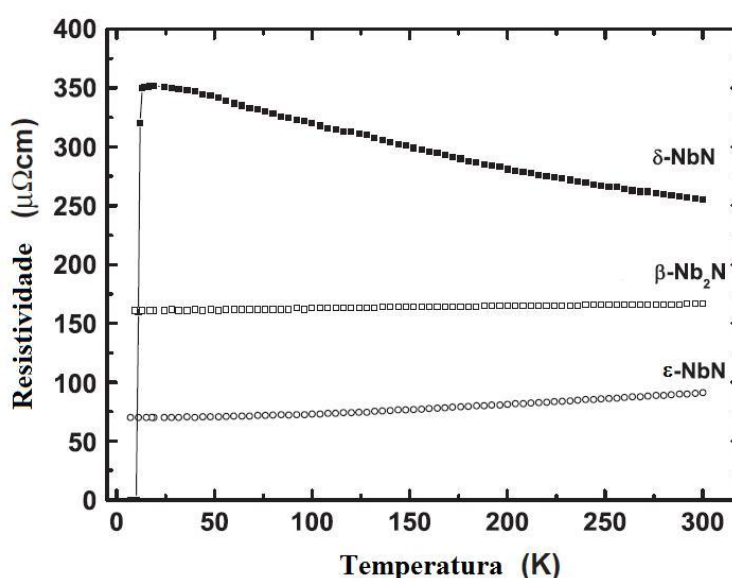


FIGURA 6 Resistividade em função da temperatura para os nitretos δ -NbN, ϵ -NbN e β -Nb₂N (Adaptado de SANJINÉS, 2006).

3.4.1.4 Fase δ -NbN

A fase δ -NbN apresenta estrutura do tipo cúbica de corpo centrado. Assim como a fase ε -NbN, a fase δ -NbN possui uma relação estequiométrica de 50% de nitrogênio e 50% de nióbio, em átomos. A fase δ -NbN, em seu estado puro, não pode existir em equilíbrio para temperaturas baixas uma vez que ela sofre transformação eutetóide para a fase ε -NbN conforme apresentado na FIGURA 5. Além disso, e verificado na figura 5 que o nitreto δ -NbN apresenta estabilidade térmica de aproximadamente 2200°C (ASM HANBOOK, 1990; JARDIM, 2007).

Segundo Fontalvo (2007), Benkahoul (2004) e Sanjinéz (2006), a dureza para esse nitreto pode variar de 25 a 28 GPa. Ainda segundo Fontalvo (2007), o módulo de Young verificado para o nitreto ε -NbN foi de 430 GPa.

Em termos de supercondutividade, o nitreto δ -NbN é o que apresenta a maior resistividade, dentre os nitretos de nióbio apresentados na figura 6, antes de apresentar supercondutividade.

3.4.2 Nitretos de Nióbio Metaestáveis

Além das fases estáveis descritas dos itens 3.4.1.1 ao 3.4.1.4, ao longo da variação da concentração de nitrogênio em uma liga Nb-N, há a possibilidade da existência de fases metaestáveis. Dentre as principais podem-se destacar as fases: Nb_3N , Nb_{10}N_9 , Nb_5N_6 e Nb_4N_5 .

A tabela 1 apresenta de modo resumido uma relação das fases estáveis e metaestáveis com suas respectivas estruturas cristalinas e concentrações em peso de nitrogênio nas ligas nióbio-nitrogênio (ASM HANDBOOK, 1990).

TABELA 1 Principais fases e estruturas cristalinas para as respectivas composições em peso de nitrogênio nas ligas nióbio-nitrogênio (ASM HANDBOOK, 1990).

Fase	Composição de Formação (% p N)	Estrutura Cristalina
Nb	0 a 3	cI2 – Cúbica de corpo centrado
δ -NbN	~10,2 a 20	cI2 – Cúbica de corpo centrado
β -Nb ₂ N	~5,9 a 7	hP9 – Hexagonal simples
γ -Nb ₄ N ₃	~10,2 a 12	tI14 – Tetragonal de corpo centrado
ε -NbN	~13,1 a 20	hP8 – Hexagonal simples
Nb ₃ N	~5	tP58 - Tetragonal simples
Nb ₁₀ N ₉	~12	hP2 – Hexagonal simples
Nb ₅ N ₆	~15,3	hP22 – Hexagonal simples
Nb ₄ N ₅	~15,9	tI18 – Hexagonal simples

3.4.3 FATORES DE INFLUÊNCIA NA FORMAÇÃO DE NITRETOS DE NIÓBIO

3.4.3.1 Influência da Temperatura de Tratamento

Na grande maioria dos tratamentos térmicos de materiais o fator temperatura apresenta-se como o principal agente desencadeador de transformações metalúrgicas. Além disso, em tratamentos onde o processo de difusão está presente, a elevação do parâmetro temperatura geralmente atua de modo a aumentar a difusividade de elementos no material tratado.

A temperatura, associada aos mecanismos de formação de nitretos de nióbio, apresenta-se como um parâmetro que influencia diretamente no tipo e nas características das fases de nitretos formados (ANGELKORT, 2001; JOGUET, 1998).

Angelkort (2001), realizando estudos sobre a formação de nitretos em filmes finos de nióbio através da técnica de processamento térmico rápido, verificou que à medida que se eleva a temperatura de tratamento maior é a tendência de formação de nitretos de maior complexidade como o γ -Nb₄N₃, ϵ -NbN e Nb₅N₆ em relação ao β -Nb₂N.

De modo mais específico, Angelkort (2001) realizou a deposição de filmes finos de nióbio (de 200 a 500 nm) em um substrato a base de silício. Esse processo de deposição foi realizado em alto vácuo através da técnica de “*electron beam evaporator*”. As nitretações dos filmes finos foram conduzidas variando-se as temperaturas de tratamento de 500 a 1100°C sobre o fluxo de 1.5 l/min de nitrogênio ou amônia em pressão atmosférica. Os tempos de tratamento variaram entre 10 e 300 segundos.

Como resultados principais alcançados, Angelkort (2001) constatou que os tratamentos conduzidos com nitrogênio ou amônia são similares para temperaturas de até 700°C e tempo de tratamento de 60 segundos. Em geral, para as temperaturas de 500 e 600°C foi verificada a presença das fases β -Nb₂N e α -Nb(N) para ambos os gases.

Nas avaliações feitas para a temperatura de 800°C observou-se, para o gás nitrogênio, a manutenção das fases β -Nb₂N e α -Nb(N) anteriormente verificadas e o surgimento de uma fase NbO. Para a amônia verificou-se, além das fases anteriormente citadas para o nitrogênio, a presença da fase ϵ -NbN.

Para as temperaturas de 1000 e 1100°C sob o fluxo de nitrogênio, teve-se a presença das fases β -Nb₂N e γ -Nb₄N₃. Para essas temperaturas não se verificou a presença da fase NbO vista em 800°C. Para os tratamentos feitos com amônia nessas condições, verificaram-se somente a presença das fases γ -Nb₄N₃ e ϵ -NbN.

De modo geral, Angelkort (2001) constatou que o gás amônia apresenta-se mais reativo do que o nitrogênio em função da presença de hidrogênio no sistema. Com isso, as fases presentes nas camadas nitretadas com amônia são mais ricas em nitrogênio e apresentam intensidades superiores às respectivas nitreções com nitrogênio puro.

Joguet (1998) também estudou o processo de formação das fases de nitretos de nióbio, conduzindo seus estudos em altas temperaturas (entre 1400 e 1800°C). Para tanto, foram conduzidos experimentos em autoclave de aquecimento com amostras de nióbio confeccionadas a partir de chapas de 0,1, 0,3, 1 e 6 mm de espessura. As pressões de nitrogênio utilizadas nos experimentos variaram entre 1 e 30 bar (JOGUET, 1998).

Com esse estudo Joguet (1998) avaliou a influência da pressão e da temperatura na evolução da concentração molar de nitrogênio em nióbio para a fase δ -NbN. De modo mais específico, Joguet (1998) observou que para concentrações molares inferiores a 0.74 a evolução da fase δ -NbN sob resfriamento conduz a formação da fase γ -Nb₄N₃.

Outras características que são influenciadas através da variação da temperatura são as mudanças de fase entre as próprias fases de nitretos de nióbio. Exemplos de trabalhos onde são estudadas as transformações de fase entre os nitretos de nióbio são os estudos de Berger (1997) e de Lengauer (2000).

3.4.3.2 Influência da Pressão e Concentração de Nitrogênio no Tratamento

Analisando o diagrama apresentado na figura 5 verifica-se que ao se alterar a concentração química de nitrogênio de uma liga de Nb-N podem-se obter diferentes fases de nitretos, ou uma mescla delas, como composição final da liga.

Essa mesma linha de raciocínio pode ser utilizada ao se realizar tratamentos de nitretação, onde a variação concentração química que é aplicada ao componente tratado pode ocasionar o surgimento de novos compostos, estruturas e fases.

Do mesmo modo, a variação da pressão de tratamento de nitrogênio também é um fator que pode ocasionar alterações em processos de nitretação de nióbio. Exemplos de alterações que podem ser ocasionadas com a variação desses parâmetros são: O tipo e a quantidade das fases de nitretos presentes, a espessura do revestimento ou da camada nitretada, sua dureza, seu módulo de elasticidade, dentre outros. (HAN, 2004; SANDU, 2006; ZHITOMIRSKY, 1998, XIN-KANG, 2007, FONTALVO, 2007, ANGELKORT, 2001)

Han (2004) realizou estudos onde foram depositados nitretos de nióbio em substratos de aço inox recoberto com titânio. O processo de deposição de nitretos foi feito por meio de bombardeamento iônico de uma amostra de nióbio metálico em uma atmosfera composta de argônio e nitrogênio. A pressão parcial do argônio para os tratamentos foi mantida em 0,3 Pa (0,225 Torr) e a do nitrogênio variada de 0,005 a 0,08 Pa ($3,75 \cdot 10^{-5}$ a 0,6 Torr). O tempo de tratamento adotado para cada experimento foi de duas horas a 500°C.

Como resultados gerais obtidos, Han (2004) constatou em seus experimentos que a variação da pressão parcial de nitrogênio afeta a taxa de deposição de nitretos, as fases depositadas, bem como a dureza e o módulo de elasticidade do filme de nitretos.

Para baixas pressões parciais de nitrogênio (de 0,005 a 0,01 Pa) Han (2004) verificou que a taxa de deposição de nitretos é maior e há uma mescla das fases β -Nb₂N e δ -NbN na camada de revestimento. Com o aumentar da pressão parcial de nitrogênio (valores a partir de 0,02 Pa) a taxa de deposição passa a diminuir e a fase depositada passa a ser unicamente a δ -NbN. Aumentando-se ainda mais a pressão parcial de nitrogênio (de

0,04 a 0,08 Pa) a taxa de deposição se reduz ainda mais e a fase depositada passa a ser a ϵ -NbN.

Com relação à microdureza e ao módulo de elasticidade do filme de nitretos depositados, foi verificado, primeiramente, uma elevação dessas propriedades com a diminuição da fase β -Nb₂N. Posteriormente, com elevação da pressão de tratamento e surgimento da fase ϵ -NbN, ocorreu uma redução dessas propriedades (HAN, 2004).

Do mesmo modo que Han (2004), Sandu (2006) também conduziu experimentos de deposição de filmes de nitretos de nióbio em corpos de prova de silício variando-se a pressão parcial de nitrogênio da mistura gasosa. A pressão total utilizada foi de 0,4 Pa para uma mistura de argônio e nitrogênio. A pressão parcial de nitrogênio foi variada de 7 a 40% da mistura. A temperatura de tratamento foi mantida constante em 400°C. Aqui as deposições também foram realizadas por meio do bombardeamento iônico de uma amostra de nióbio metálico.

Assim como Han (2004), Sandu (2006) verificou em seus resultados que para menores pressões parciais de nitrogênio (7 e 10% da mistura) a composição das fases de nitretos apresenta-se com predominância da fase β -Nb₂N e com presença da fase δ -NbN. Aumentando-se mais as pressões parciais de nitrogênio (até 19% da mistura), deixa-se de existir a deposição da fase β -Nb₂N e passa a ser depositada uma mescla das fases δ -NbN e ϵ -NbN. Nessas condições a porcentagem das fases presentes é de 30% para a fase δ -NbN e de 70% para a fase ϵ -NbN. Para a pressão parcial de nitrogênio correspondente a 21% da mistura há a deposição de somente a fase ϵ -NbN. Continuando a se elevar a pressão parcial de nitrogênio (33% da mistura) ocorre uma redução da fase ϵ -NbN com constante aumento da fase δ -NbN, culminando, para pressão parcial de nitrogênio de 37%, com a deposição de somente a fase δ -NbN.

Outro trabalho de destaque sobre o estudo de deposição de camadas de nitretos de nióbio é o realizado por Zhitomirsky (1998). Nesse estudo é realizada uma avaliação da influência da pressão do nitrogênio em parâmetros como estrutura, composição de fases, microdureza e carga crítica ao risco.

Para tanto, filmes finos de nitreto de nióbio foram depositados em um substrato de carbeto de tungstênio utilizando plasma a arco. As pressões de nitrogênio utilizadas variaram de 0,13 a 2 Pa (1 a 15 mTorr). Os tempos de tratamento para cada experimento variaram de modo a se obter um revestimento apresentado de 2 a 3 μm de espessura.

Como resultados principais alcançados por Zhitomirsky (1998), pode-se destacar o surgimento de uma mescla das fases $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ e $\delta\text{-NbN}$ para menores pressões de tratamentos utilizadas (0,13 a 0,4 Pa). A proporção entre essas fases está vinculada à oferta de nitrogênio do sistema. Para maiores pressões de tratamento (0,67 a 2 Pa) apenas a fase $\delta\text{-NbN}$ foi identificada.

Resultado semelhante ao de Zhitomirsky (1998) foi alcançado por Xin-Kang (2007) em estudo similar de deposição de filmes finos.

De modo geral, pode-se concluir que a variação da concentração de nitrogênio nos tratamentos térmicos envolvendo o nióbio tende a conduzir a formação de uma fase de nitretos que seja mais estável. Ou seja, quando a mistura gasosa do tratamento apresenta baixa concentração de nitrogênio, ele se une ao nióbio em solução sólida ou formando a fase $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$, que é a fase que apresenta a menor relação estequiométrica para sua formação (da ordem de 33,33% de nitrogênio e de 66,66% de nióbio em átomos).

Angelkort (2001), anteriormente citado em seu trabalho de nitretação de filmes finos, verificou que a ordem cinética de formação de nitretos em função da concentração química de nitrogênio no meio de reação é: $\alpha\text{-Nb(N)} \rightarrow \beta\text{-Nb}_2\text{N} \rightarrow \gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-NbN} \rightarrow \text{Nb}_5\text{N}_6$.

Com relação à adição de hidrogênio, que comumente é realizada nos tratamentos de nitretação, é apresentado na figura 7 o diagrama de fases Nb-H.

Desse diagrama pode-se perceber que as maiores concentrações das transformações de fases ocorrem para temperaturas inferiores a 50°C. Para temperaturas superiores a 171°C o sistema deixa de apresentar transformações de fase, mantendo-se com estrutura cúbica de corpo centrado.

De modo geral, esse diagrama mostrado na figura 7 mostra uma impossibilidade de formação de uma fase hidreto de nióbio para tratamentos conduzidos a temperaturas superiores a 171°C independente da concentração de hidrogênio.

A formação de um possível hidreto de nióbio em tratamentos de nitretação estaria restringida ao intervalo de tempo durante o resfriamento da amostra, caso o material ainda esteja submetido ao fluxo de tratamento.

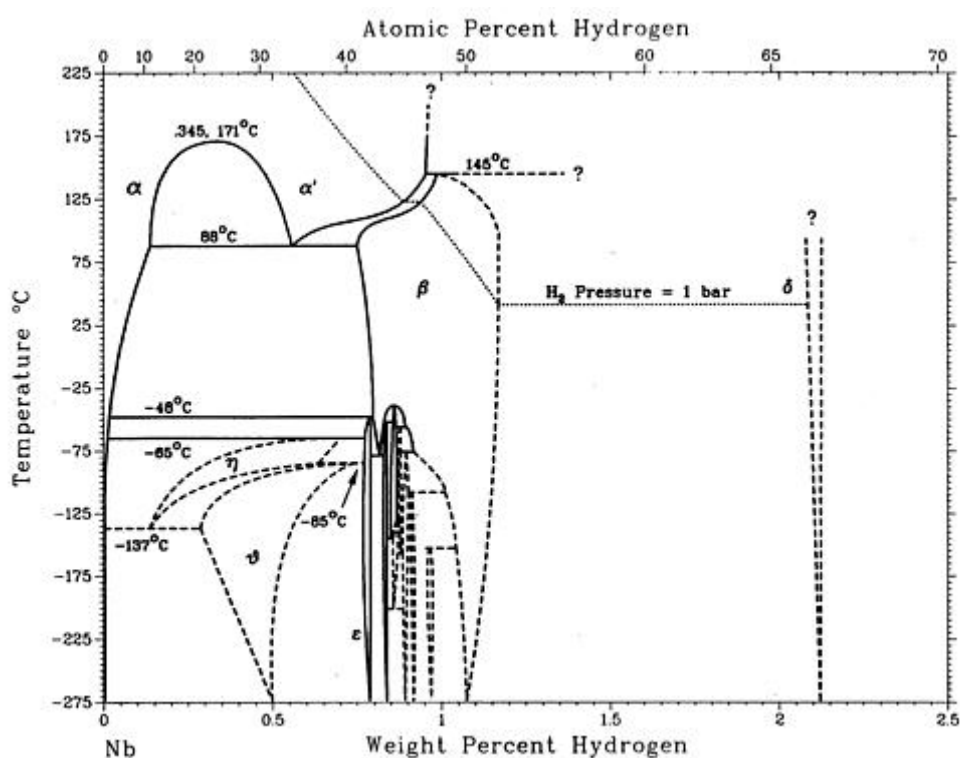


FIGURA 7 Diagrama de fases Nb-H (ASM HANDBOOK, 1990).

3.4.4 Aspectos Termodinâmicos Básicos da Formação de Nitretos de Nióbio

A termodinâmica é muito utilizada como base em cálculos matemáticos que permitem prever as condições de ocorrência ou não de vários processos e reações. Além disso, ela também possibilita prever a obtenção de algum componente ou fases específicas com propriedades pré-determinadas desejadas.

Reações químicas são sempre acompanhadas de transformações termodinâmicas e de variações nos estados dos elétrons nos átomos e/ou nas moléculas das substâncias que reagem. As ligações químicas antigas são rompidas e surgem novas ligações, alterando a energia interna do sistema (POLIAKOV, 2005; CASTELLANN, 1985).

Para processos irreversíveis, a equação da Variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) pode ser escrita de acordo com a equação 2 (POLIAKOV, 2005; CASTELLANN, 1985).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_2 - G_1 \quad \text{eq. (2)}$$

onde: ΔG = Variação da Energia Livre de Gibbs, ΔH = Variação da Entalpia, T = Temperatura absoluta, ΔS = Variação da Entropia, G_2 = Energia Livre de Gibbs final e G_1 = Energia Livre de Gibbs inicial.

Para processos de formação de nitretos de nióbio o valor de ΔG deve apresentar variação negativa, ou seja, o valor de G_2 deve ser menor em relação a G_1 . Neste caso, quanto maior for a variação entre a energia final e inicial, mais estável se torna o composto

formado e maior é a dificuldade em fazer com que a reação caminhe no sentido contrário (POLIAKOV, 2005; CASTELLANN, 1985).

Um exemplo de reação de formação de um nitreto de nióbio é mostrado na equação 3 para o nitreto NbN.



Aplicando-se a equação 2 à reação mostrada na equação 3 para a formação do nitreto NbN, pode-se verificar três condições (POLIAKOV, 2005; CASTELLANN, 1985):

- Se $G_2 < G_1$: O valor de ΔG para a reação é negativo, implicando na diminuição da Energia de Gibbs à medida que a reação prossegue no sentido de formação da fase nitreto, ou seja, a reação é espontânea.
- Se $G_2 > G_1$: O valor de ΔG para a reação é positivo, implicando na elevação da Energia de Gibbs à medida que a reação prossegue no sentido de formação da fase nitreto, ou seja, a reação não é espontânea.
- Se $G_2 = G_1$: O valor de ΔG para a reação é zero, o que indica que a reação está em equilíbrio.

Ao se considerar o processo de formação de nitretos de nióbio em uma atmosfera de nitretação onde existe a presença outros elementos químicos, há a necessidade de se realizar uma análise mais detalhada da sequência de reações que podem ocorrer entre tais elementos da atmosfera com o nióbio.

Nesses casos onde os tratamentos são conduzidos em atmosfera composta por vários gases, a análise comparativa da variação da energia livre de Gibbs para a série dos

possíveis compostos a serem formados no sistema, torna-se efetivamente uma importante ferramenta no sentido de vislumbrar qual fase tende a se formar preferencialmente em relação a outra.

A título de exemplo para os componentes Nb, C, O e N, são apresentadas na tabela 2 e na figura 8 a energia livre de Gibbs em função da temperatura para a formação dos compostos NbC, Nb₂C, NbN, Nb₂N, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅ (BARIN, 1979).

Como mostrado na tabela 2 e na para figura 8, as variações negativas de ΔG para os óxidos de nióbio NbO (-391770 kJ/mol), NbO₂ (-738581 kJ/mol) e Nb₂O₅ (-1765031 kJ/mol) são mais intensas do que a dos nitretos e carbeto para a mesma temperatura. Ou seja, o nióbio quando exposto em um meio na presença dos três elementos tenderá a reagir, primeiramente, com o oxigênio.

No presente trabalho, durante a realização dos tratamentos de nitretação, procurou-se restringir a formação de fases óxidas através da garantia de estanqueidade da câmara de tratamento e através da inclusão de hidrogênio na mistura gasosa.

TABELA 2 – Valores de ΔG (kJ/mol) em função da temperatura.

Temp. (K)	NbC	Nb ₂ C	NbN	Nb ₂ N	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅
300	-136878	-185637	-205793	-220102	-391770	-738581	-1765031
400	-136269	-184276	-196027	-209992	-382513	-720229	-1720394
800	-134718	-180048	-157582	-170438	-346330	-647837	-1546491
1200	-133717	-176743	-120768	-132117	-311268	-579530	-1378882
1600	-132918	-173937	-85208	-94715	-277111	-515186	-1215608
2000	-	-	-51698	-57940	-243768	-452447	-1068585
2400	-	-	-20839	-21639	-218525	-400418	-938520
2800	-	-	3482	-	-201453	-356592	-

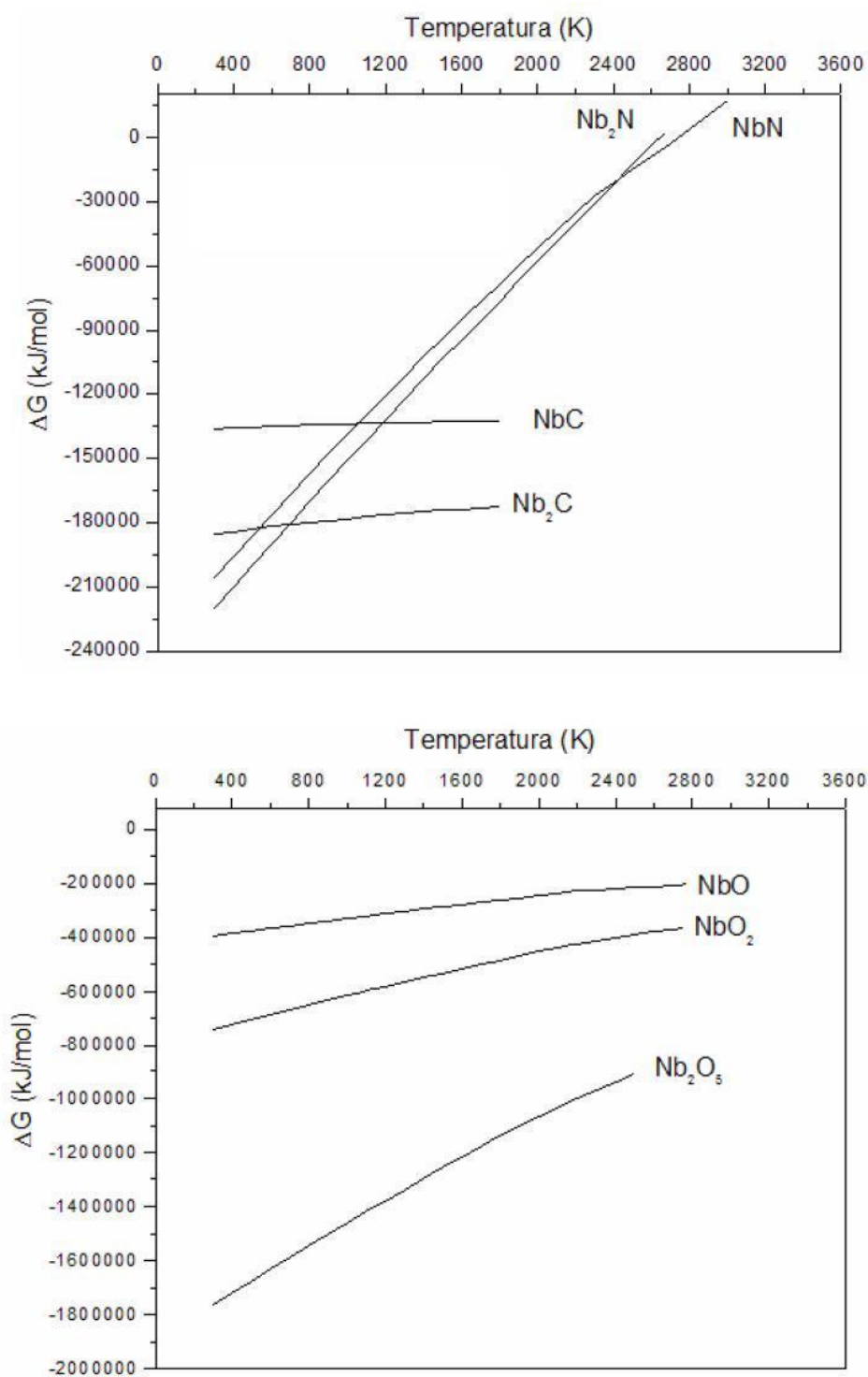


FIGURA 8 Energia livre de Gibbs em função da temperatura para os compostos NbC, Nb₂C, NbN, Nb₂N, NbO, NbO₂ e o Nb₂O₅.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritas as características do aparato experimental e a metodologia de ensaio utilizada no presente estudo. Dividiu-ser sua descrição em:

- Aparato experimental de nitretação;
- Procedimento de preparação dos corpos prova;
- Procedimentos de nitretação das amostras;
- Caracterização das amostras nitretadas.

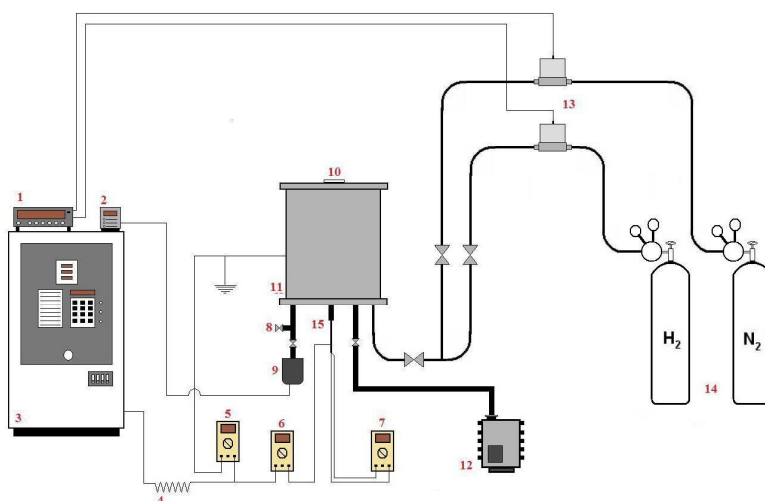
4.1 APARATO EXPERIMENTAL DE NITRETAÇÃO

Este item trata do detalhamento do aparato experimental utilizado nos experimentos de nitretação por plasma de nióbio. Na Figura 9 é apresentado o esquema do sistema de tratamento, onde são indicados os seus principais componentes e as configurações de ligações elétricas. É mostrada na Foto 1 uma imagem da instalação laboratorial utilizada.

Dos itens descritos na figura 9 tem-se que a carcaça do reator apresenta dimensões de 350 mm de diâmetro por 380 mm de altura. O material empregado para sua construção foi o aço ABNT 316 para o costado e as tampas. Os medidores de pressão e temperatura do sistema estão locados na tampa inferior do equipamento.

A vedação do sistema entre as tampas e o costado da carcaça é obtida através de anéis de silicone. Para os demais pontos de conexão são utilizados “O’rings” de borracha.

As tubulações dos gases de alimentação foram feitas de cobre recozido de pureza comercial e vedadas através de anéis de latão.



1. Painel de controle e ajuste dos “flowmeters”;
2. Indicador de pressão interna da câmara de tratamento;
3. Fonte de potência;
4. Resistência elétrica de 50 ohms inserida em série com a saída da fonte de potência e a câmara de processamento;
5. Multímetro atuando como medidor de tensão entre o cátodo central (conectado ao negativo da fonte) e a carcaça do reator (aterrada)
6. Multímetro atuando como amperímetro ligado em série com a saída da fonte de potência
7. Multímetro atuando como voltímetro conectado ao termopar
8. Válvula para admissão de ar para a câmara de tratamento
9. Medidor de pressão interna da câmara de tratamento
10. Janela para observação
11. Carcaça do reator;
12. Bomba de vácuo;
13. “Flowmeters”;
14. Vasos de pressão de gases
15. Cátodo central conectado ao negativo da fonte de potência. Nesse cátodo é posicionada a amostra a ser tratada

Com relação à bomba de vácuo, responsável pela manutenção do fluxo de mistura gasosa, foi utilizada uma bomba mecânica de duplo estágio E2M18 – Edwards. Tal Equipamento fornece uma pressão residual ao sistema de 0,133 Pa (10^{-3} Torr).

A alimentação de gases para o sistema foi feita através de garrafas de hidrogênio e nitrogênio ultra puros (pureza de 99,999%). A pressão de saída dos gases foi ajustada em 3 kg/cm² no manômetro de baixa pressão de cada garrafa.

A medição da pressão de trabalho foi realizada através de um medidor de pressão absoluta, da marca Edwards, para faixa de trabalho de 0 a 100 Torr. O zero desse equipamento foi calibrado por meio de uma bomba turbomolecular com vácuo limite de 10^{-6} Torr.

A tensão aplicada ao cátodo central é obtida através de uma fonte pulsada, marca CEBRA, de 5 kW de potência, tensão de entrada de 380 V, tensões negativas de saída variando entre -150 e -700 V, corrente máxima de 6 A e período máximo de pulso igual a 240 μ s. Uma das características de controle da fonte de tensão é o tempo de pulso ligado e desligado (*ton* e *toff*, respectivamente).

Na Figura 10 é mostrada uma representação esquemática do interior da câmara de tratamento, onde são identificados os seus principais componentes, onde se destacam:

1. Haste de sustentação e suporte da amostra (cátodo central);
2. Isolamentos elétrico e térmico: Cerâmicas.
3. Anteparos térmicos construídos de chapas de aço ABNT 304 planas e cilíndricas (ânodo);
4. Janela para observação;
5. Carcaça do reator;
6. Válvula para entrada de ar e tomada para medida de pressão da câmara de processamento;

7. Saída para bomba de vácuo;
8. Ponto de entrada de alimentação da mistura gasosa;
9. Ponto de liberação da mistura gasosa na câmara de tratamento;
10. Suporte das amostras;
11. Termopar de medição de temperatura;
12. Amostra.

U_m = Medida da tensão média e

I_{cc} = Medição da corrente no cátodo central

As temperaturas de tratamento foram determinadas através de um termopar chromel-alumel, do tipo K, de diâmetro 1,63 mm, isolado eletricamente e com proteção metálica de aço ABNT 310. Tal termopar possui faixa de medição entre 0 e 1260°C e apresenta limite de erro da ordem de $\pm 0,75\%$ da temperatura medida, conforme especificado pelo fabricante.

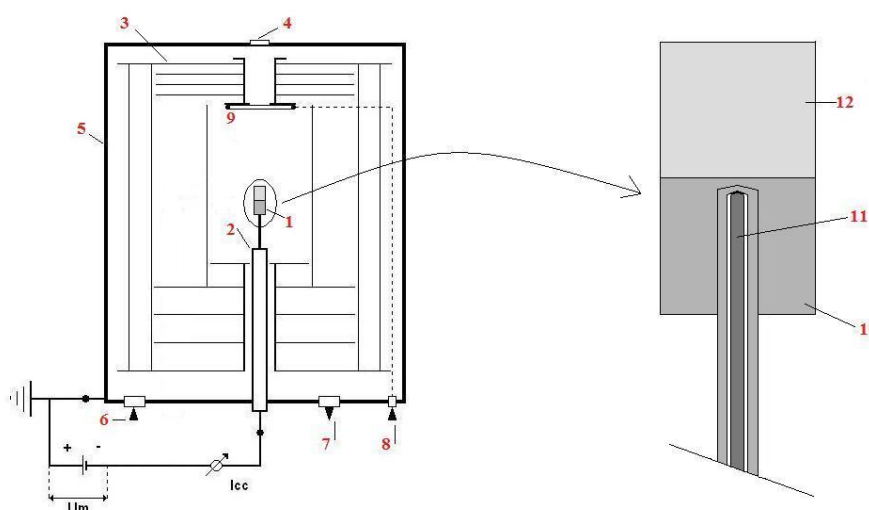


FIGURA 10 Representação esquemática do interior da câmara de tratamento utilizada para o presente trabalho.

O suporte da amostra foi usinado a partir de uma barra de nióbio metálico laminada a frio (mesmo material das amostras). As dimensões da base da amostra são de 10 mm de diâmetro por 8 mm de altura.

Com a intenção de garantir a qualidade da atmosfera de tratamento do reator, executou-se limpeza de seus componentes e avaliação de sua estanqueidade com relação a vazamentos.

O processo de limpeza das partes metálicas do sistema consistiu na limpeza de todas as partes expostas à atmosfera de tratamento. Esse procedimento foi realizado através de tripla limpeza de cada componente com álcool hidratado, seguido de processo de secagem.

Quanto à limpeza do conjunto cerâmico responsável pelo isolamento térmico de parte do cátodo central, têm-se que as mesmas foram lixadas de modo a remover o material metálico depositado em sua superfície. Esse material metálico advém do bombardeamento iônico, com conseqüente desprendimento e arraste através do fluxo de mistura gasosa, a que o cátodo central (amostra e porta amostra) está submetido.

Com relação à estanquidade da câmara de tratamento e das linhas de transmissão, foi realizado um acompanhamento junto ao medidor de pressão do sistema a fim de verificar elevações anormais de pressão que caracterizassem vazamentos. De modo mais específico, foram realizadas as seguintes etapas de verificação do sistema:

1. Realizado vácuo em todo o sistema (câmara de tratamento; linhas de transmissão e pontos de tomada de dados);
2. Fechados todos os registros da câmara, das linhas de transmissão e dos pontos de tomada de dados;
3. Realizado monitoramento da pressão na câmara de tratamento;

4. Abertura individual de cada registro correspondente ao trecho a ser analisado, com respectivo acompanhamento junto ao medidor de pressão a fim de verificar elevações anormais na pressão;
5. Verificando-se variação anormal da pressão, concluía-se existir infiltração no trecho em análise, sendo então necessária a sua manutenção;
6. Não se verificando anormalidades junto ao medidor de pressão para o trecho analisado, o próximo registro do sistema era aberto e todo processo de acompanhamento da evolução da pressão era reiniciado.

4.2 PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A matéria prima para a realização dos experimentos de nitretação consistiu-se de uma barra de nióbio metálico laminada a frio de 98,9% de pureza.

A partir desse material, corpos de prova de nióbio metálico foram cortados pelo processo de corte por eletroerosão na dimensão de 10 mm de diâmetro por 6 mm de altura. Essas amostras foram então recozidas a 1000°C por uma hora em forno de alto vácuo com atmosfera de tratamento composta de argônio e hidrogênio.

O processo de recozimento das amostras teve por finalidade anular os efeitos do encruamento que a barra de nióbio metálico apresentava. De modo mais específico, caso fossem realizados os tratamentos de nitretação sem antes realizar o recozimento das amostras, teríamos uma sobreposição dos mecanismos de endurecimento (através da formação de nitretos) e de recozimento/recristalização das amostras (que causa diminuição de dureza do material).

Após esses procedimentos, as amostras foram lixadas progressivamente em água corrente nas lixas 400, 600 e 1000, seguido de polimento em alumina com 3 e 1 microns, respectivamente.

4.3 PROCEDIMENTOS DE TRATAMENTO

Os tratamentos de nitretação foram conduzidos de modo a se avaliar a principalmente a influência da temperatura e da pressão na evolução dos tratamentos.

Para tanto, foram utilizadas temperaturas de tratamento de 250, 500, 750, 915 e 1080°C, objetivando-se verificar a influência da variação desses parâmetros em fatores como: a espessura de camada nitretada, surgimento de novas fases, aumento da dureza superficial e evolução da dureza ao longo da seção transversal das amostras.

As temperaturas de tratamento foram adotadas em progressão de 250°C para temperaturas de até 750°C. A temperatura de tratamento de 1080°C foi assumida em função de essa ser a maior temperatura que se pôde alcançar com configuração geométrica do reator e para a pressão de tratamento utilizada (9 Torr). Já a temperatura de 915°C, corresponde à temperatura intermediária entre 750 e 1080°C.

As pressões utilizadas nos tratamentos foram de 3, 6 e 9 Torr (aprox. 400, 800 e 1200 Pa), para um fluxo de mistura gasosa de 300 sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*) controlado através de medidores eletrônicos de vazão.

Com relação à mistura gasosa empregada nos tratamentos, foi utilizada uma mistura composta de 90% em volume de nitrogênio e de 10% de hidrogênio para todos os tratamentos.

Para todos os experimentos, foi utilizado o tempo de tratamento de duas horas.

Durante o processo de aquecimento das amostras, tomou-se o cuidado de se realizar uma pré-limpeza do sistema. Essa pré-limpeza por de bombardeamento iônico realizou-se na temperatura de 150°C por um tempo de 10 minutos. A pressão utilizada foi de 3 Torr (aprox. 400 Pa) sob fluxo de hidrogênio.

Na realização dos experimentos foi utilizada uma fonte de tensão pulsada, onde a potência fornecida ao sistema é controlada através do tempo de pulso ligado da fonte (t_{ON}). O tempo de pulso ligado constitui-se no mecanismo que promove o aumento da temperatura do cátodo bombardeado, ou seja, quanto maior o tempo de pulso ligado, maior será potência fornecida ao sistema e maior será a intensidade de bombardeamento iônico no cátodo (amostra), com conseqüente elevação da temperatura. A figura 2, apresentada no capítulo 2.2.1.2, representa de modo esquemático o funcionamento de uma fonte de potência de tensão pulsada (t_{ON} - t_{OFF}).

A tensão utilizada para todos os experimentos foi de 650 Volts.

Para obter uma melhor estabilidade do regime de descarga, ou seja, para se evitar a passagem da corrente do regime luminescente anormal para o regime de arco, utilizou-se uma resistência de 50 Ω em série com a saída da fonte de potência.

Após o término do tempo de tratamento de duas horas, as amostra foram resfriadas no próprio sistema de tratamento sob a manutenção do fluxo gasoso de tratamento.

4.4 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE PÓS-TRATAMENTO

A caracterização das amostras após os tratamentos foi realizada objetivando-se quantificar as alterações associadas à morfologia do relevo superficial, às alterações das composições químicas, microestruturais e das fases presentes na superfície das amostras.

Além disso, utilizou-se da técnica de nanoindentação para se determinar a evolução da nanodureza ao longo da seção transversal dos corpos de prova e de ensaios de resistência ao risco para se avaliar propriedades da camada nitretada.

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Análise em Microsonda de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais da empresa Robert Bosch LTDA. Utilizou-se de um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Quanta 200 ambiental (baixo vácuo), equipado com EDS Oxford modelo 6427 com resolução de 137 eV.

As ampliações adotadas para as micrografias foram de 2500 e 5000x. As análises por microsonda foram realizadas para ampliação de 500x e apresentaram energia de incidência dos elétrons de 10kV.

Com o objetivo de se determinar as fases presentes nas superfícies das amostras, realizaram-se análises por Difração de Raios-X (DRX). Tais avaliações foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, onde se utilizou de um aparelho modelo Philips Analytical X-Ray B.V. - PW1710, com gerador de tensão de 40kV, tubo (ânodo) de cobre e varredura de 2θ entre $20,01^\circ$ e $120,01^\circ$ com passo de $0,02^\circ$.

As avaliações de nanodureza e ensaios de resistência ao risco foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. O equipamento utilizado nos testes foi um NanoIndenter-XP, fabricado pela MTS.

Nos ensaios de nanoindentação a dureza foi medida utilizando-se um penetrador do tipo Berkovich. Para os ensaios de risco, foram utilizados carregamentos máximos de 400 mN e comprimentos de risco de 500 μm . A velocidade do penetrador durante a realização dos riscos foi de 10 $\mu\text{m/s}$. Para cada amostra foram realizados três ensaios de resistência ao risco distanciados em 200 μm cada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 EVOLUÇÃO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO

Na figura 11 é apresentada a evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de nitretação para as pressões de 3 e 9 Torr.

Em análise à figura 11 pode ser verificado que tanto a intensidade de corrente (I) quanto o tempo de pulso ligado (T_{on}) assumem valores cada vez maiores à medida que se elevam as temperaturas de tratamento. De modo mais específico, o parâmetro tempo de pulso ligado é a variável de processamento responsável por fornecer mais ou menos potência ao sistema, promovendo assim maior ou menor aquecimento do corpo de prova. Desse modo, para alcançar uma maior temperatura na amostra, em uma mesma condição de pressão de tratamento, faz-se necessário a elevação do tempo de pulso ligado.

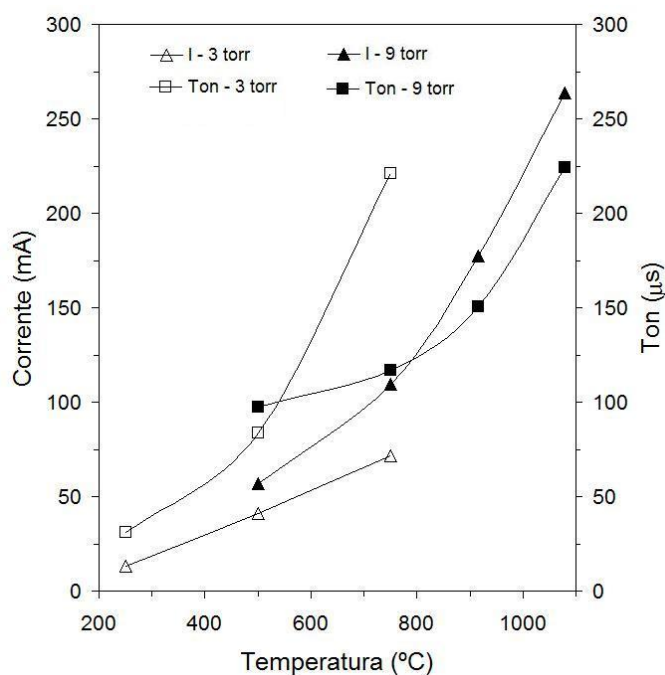


FIGURA 11 Evolução das variáveis de processamento em função da temperatura de nitretação para as pressões de 3 e 9 Torr.

A variação do tempo de pulso ligado também está associada à taxa de bombardeamento iônico nas amostras. De modo geral, ao se elevar o tempo de pulso ligado há um aumento efetivo no tempo em que a descarga está ligada dentro do período de pulso, possibilitando que mais íons bombardeiem a superfície do cátodo. Esse fato pode desencadear uma maior alteração morfológica superficial nas amostras caso esse bombardeamento apresente energia suficiente para promover “sputtering” de átomos metálicos e/ou nitretos de nióbio.

Para os tratamentos mostrados na figura 11 essa afirmação pode ser exemplificada para as amostras tratadas a 500 e 750°C nas pressões de 3 e 9 Torr.

Para a condição de tratamento de 500°C o tempo de pulso ligado entre os tratamentos conduzidos a 3 e 9 Torr são muito próximos (respectivamente de 84 e 98 μ s), o que gera condições de bombardeamento similares e, por consequência, morfologias superficiais semelhantes.

Para a temperatura de 750°C, verifica-se na figura 11 que o T_{on} da amostra tratada a 3 Torr é substancialmente superior ao T_{on} da amostra tratada a 9 Torr (respectivamente de 221 e 117 μ s). Conforme discutido à frente nas figuras 5.4(a) e 5.4(b), essa variação do tempo de pulso ligado acarreta alterações das morfologias superficiais entre as amostras.

O aumento do tempo de pulso ligado para o tratamento conduzido a 3 Torr e 750°C em relação ao tratamento conduzido a 9 Torr nessa mesma temperatura, se justifica em função de que a 3 Torr de pressão a máxima temperatura que se alcança no reator de tratamento é 750°C. Assim, para manter a temperatura de 750°C na pressão de 3 Torr, há a necessidade de se aumentar o tempo de pulso ligado da fonte de potência.

Com relação às curvas de intensidade de corrente apresentadas na figura 11, verifica-se que a elevação da intensidade de corrente na amostra ocasiona o aumento da temperatura de tratamento.

Da figura 11 pode-se verificar ainda que a intensidade de corrente nas amostras também é afetada pela variação da pressão de tratamento. Essa influência é facilmente observada na figura 12, onde são apresentadas as variáveis de processamento em função da pressão de tratamento para a temperatura de 750°C.

A evolução da intensidade de corrente apresentada na figura 12 está associada à quantidade de espécies ionizadas no plasma. Para maiores pressões de tratamento, a disponibilidade de espécies ionizadas aumenta no plasma, em função da maior densidade de espécies neutras, aumentando-se assim taxa de ionização do gás e, conseqüentemente, promovendo a elevação da intensidade de corrente.

Além da influência na intensidade de corrente pode-se verificar também uma pequena redução do tempo de pulso ligado a um patamar mínimo a medida que se eleva a pressão de tratamento. Isso também em função de que nas maiores pressões de tratamento há uma maior disponibilidade de espécies ionizadas no plasma, favorecendo a manutenção da temperatura com uma redução do tempo de pulso ligado.

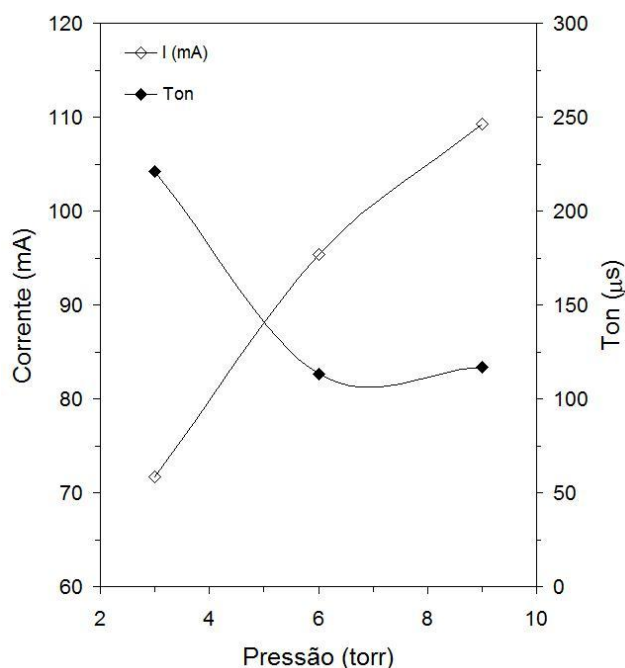


FIGURA 12 Evolução das variáveis de processamento em função da pressão para a temperatura de 750°C.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS

Analisando macroscopicamente as superfícies das amostras processadas não se verificaram alterações superficiais consideráveis decorrentes do tratamento de nitretação.

Essa característica de manter a estabilidade dimensional e não apresentar degradações com desprendimento de material diferencia drasticamente o processo de nitretação de nióbio do seu processo de oxidação.

Essa diferenciação é bem percebida através da foto 2, onde é realizada uma comparação macroscópica entre corpos de prova de nióbio oxidados em atmosfera ambiente e de amostras de nióbio nitretadas no presente trabalho.

Diversos estudos sobre oxidação do nióbio e ligas evidenciam acentuada degradação da superfície de corpos de prova em função da inclusão de oxigênio e da formação de óxidos. Tais alterações superficiais são acentuadas para temperaturas de tratamento a partir de 400°C. (PASSIER, 2001; CHAKRABORTY, 2003; KOFSTAD, 1966; MENON, 2003; DISTEFANO, 2001)

De modo mais específico em relação à foto 2(a) e 2(b), tem-se que os tratamentos de oxidação foram conduzidos em atmosfera ambiente para corpos de prova de nióbio metálico de dimensões de 4x4x10mm. Para a amostra tratada a 200°C por sete horas não foram verificadas alterações morfológicas da superfície.

Para a amostra tratada por uma hora a 1000°C mostrada na foto 2(b) é possível verificar uma completa transformação superficial com desenvolvimento de uma acentuada camada óxida superficial.

Nos diversos tratamentos de nitretação aqui conduzidos, pôde-se perceber apenas uma progressiva perda de brilho superficial à medida que se aumentou a temperatura e a pressão de tratamento, ou seja, o brilho superficial das amostras evoluiu da condição de

polido para a condição de opaco. Tal constatação é bem retratada através das fotos 2(c) e 2(d), respectivamente, para os corpos de prova tratados a 250°C e 1080°C.

Pode-se atribuir a perda do brilho superficial ao processo de bombardeamento iônico e de espécies neutras a que as amostras foram submetidas. Em termos gerais, à medida que se aumenta a pressão ou a temperatura de tratamento, promovemos também um aumento do processo de bombardeamento das superfícies das amostras, com conseqüente perda do brilho da condição de polidas.

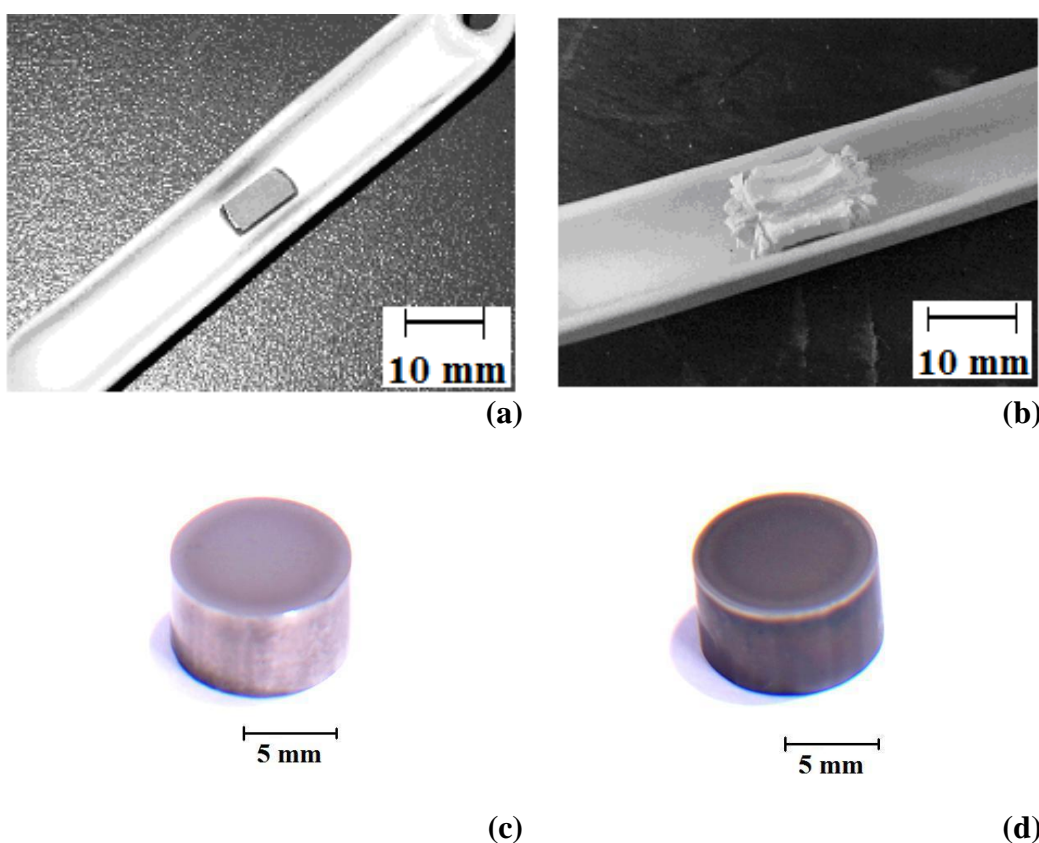


FOTO 2 Amostra: a) oxidada em atmosfera ambiente a 200°C por 7 horas; b) oxidada em atmosfera ambiente por 1 hora a 1000°C; c) nitretada por plasma a 250°C, 2 horas e 3 Torr e d) nitretada por plasma a 1080°C, 2 horas e 9 Torr.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através das análises das microscopias eletrônicas de varredura obtidas com aumento de 2500x não foi possível verificar alterações superficiais significativas decorrentes do “sputtering” para as amostras tratadas a 250 e 500°C, apesar desse efeito ocorrer para todas as amostras tratadas.

Na figura 13 são apresentadas as micrografias comparativas entre os tratamentos conduzidos a 750°C nas pressões de 3 e 9 Torr.

Conforme citado no item 5.1, sobre a evolução das variáveis de processamento, para a condição de tratamento de 3 Torr evidenciada na figura 13(a) pode-se constatar uma alteração da morfologia superficial em relação à amostra tratada a 9 Torr mostrada na figura 13(b). Essa alteração, refletida por um aumento da rugosidade, é proporcionada em função do maior tempo de pulso ligado (T_{on}) para a amostra tratada a 3 Torr, o que acarreta em um maior bombardeamento iônico.

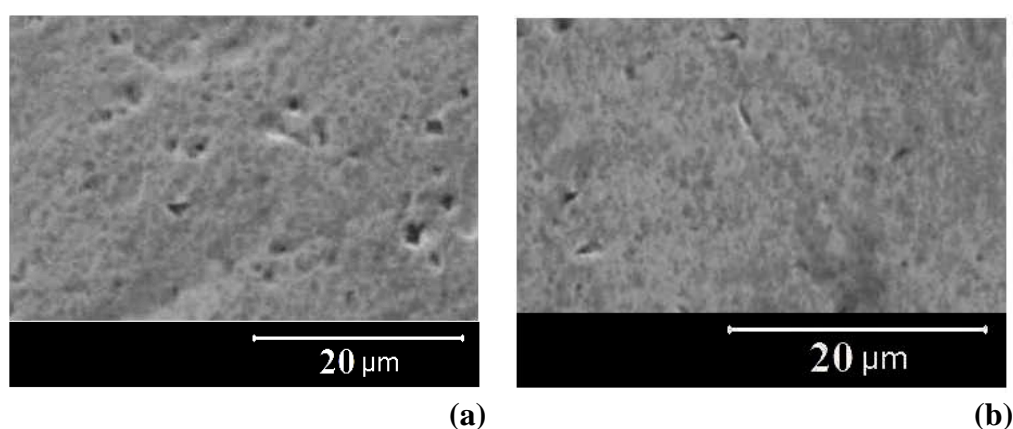


FIGURA 13 Microscopia eletrônica de varredura no aumento de 2500x para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3 Torr e b) 9 Torr.

Na figura 14 são apresentadas as micrografias no aumento de 2500x para as amostras tratadas a 9 Torr nas temperaturas de 500, 750 e 915 e 1080°C. Conforme já mencionado, o “sputtering” tende a alterar a morfologia superficial das amostras de forma efetiva para temperaturas acima de 500°C.

Com o aumento da temperatura de tratamento o efeito do “sputtering” é acentuado, pelo aumento do T_{ON} , apesar da energia média de bombardeamento dos íons não se alterar significativamente.

Pode-se notar a formação de uma textura diferenciada entre 500, 750 e 915°C. Por sua vez, o aspecto da superfície da amostra tratada a 1080°C muda radicalmente. Pode-se observar a formação de partículas de tamanho micrométrico depositadas na superfície nitretada.

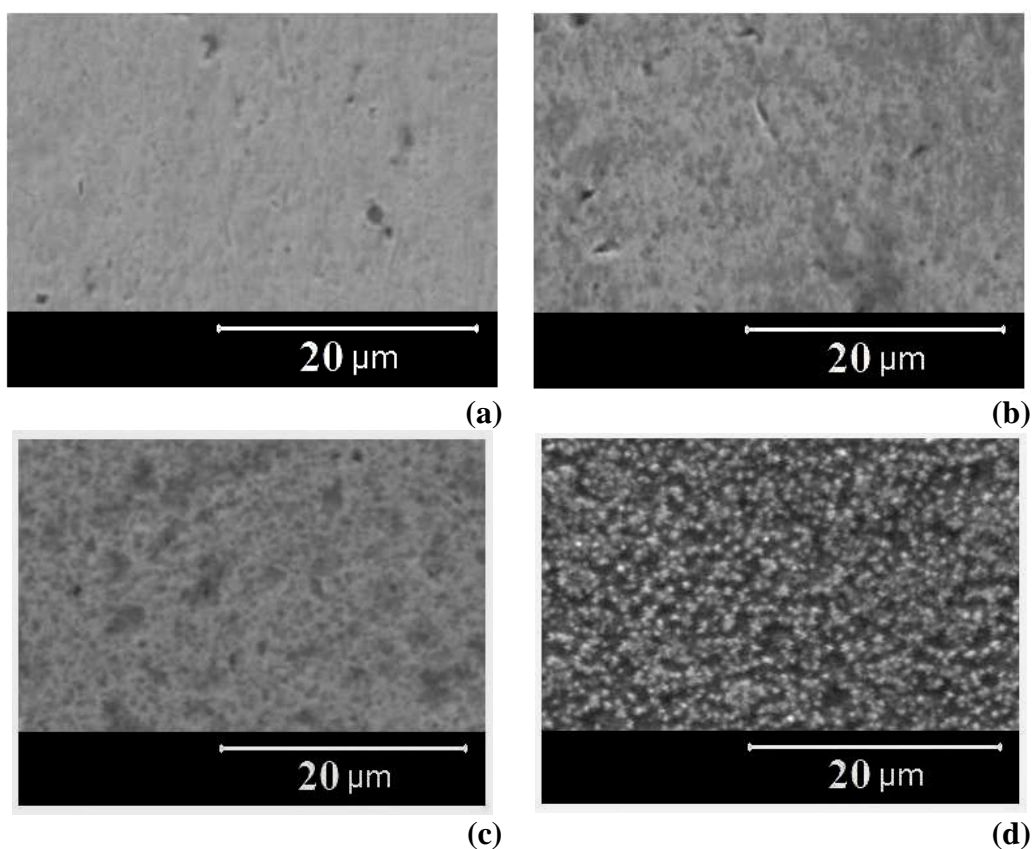


FIGURA 14 Microscopia eletrônica de varredura no aumento de 2500x para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500°C; b) 750°C; c) 915°C e d) 1080°C.

Essa diferença pode ser mais bem notada através das micrografias apresentadas na figura 15, onde são mostradas ampliações de 5000x para as amostras tratadas a 9 Torr em 750, 915 e 1080°C.

De modo mais específico, quando comparadas as micrografias da figura 15(a) e a da figura 15(b) vê-se que a elevação da temperatura de tratamento de 750 para 915°C acarreta em uma evolução da morfologia superficial característica do “sputtering” atômico.

Para a amostra tratada a 1080°C, mostrada na figura 15(c), onde a taxa de bombardeamento iônico é ainda maior devido ao maior tempo efetivo da descarga ligada no período de pulso do que o presente nos outros tratamentos, esperava-se obter uma continuidade da morfologia superficial de “sputtering” atômico, assim como às apresentadas nas micrografias 15(a) e 15(b).

Contudo, a morfologia superficial para a amostra processada a 1080°C desenvolveu-se de maneira distinta, apresentando uma elevada densidade de produtos com formato de “flocos” concentrados sobre a superfície da amostra. Essa variação pode ser explicada em função do processo de bombardeamento iônico e da temperatura em que é conduzido o experimento.

Uma primeira hipótese que pode explicar o desenvolvimento dessa morfologia superficial é que a maior ativação térmica da rede cristalina do nióbio pode ter possibilitado um arrancamento mais intenso de átomos metálicos. Esse maior arrancamento, associado à elevada pressão de tratamento, pode ter favorecido o surgimento do fenômeno de retroespalhamento e redeposição na superfície nitretada dos átomos arrancados, formando “clusters” de átomos metálicos.

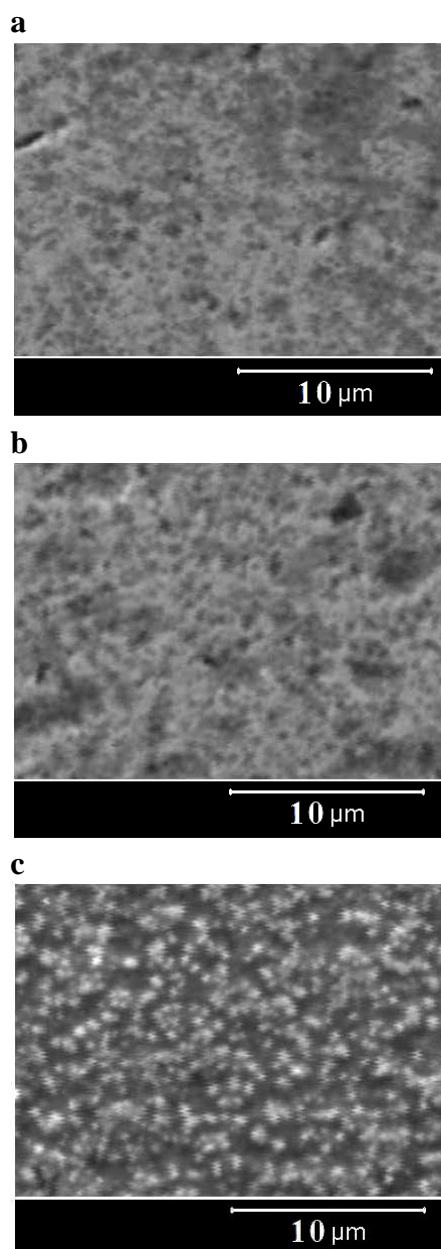


FIGURA 15 Microscopia eletrônica de varredura nos aumentos de 5000x para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 750°C; b) 915°C e c) 1080°C.

Uma segunda hipótese explicativa da morfologia mostrada na figura 15(c), conforme apresentado no capítulo 2.1.4 sobre as interações entre o plasma e a superfície das amostras, é que o bombardeamento iônico desencadeou o “sputtering” de átomos do cátodo ao plasma. Esse material lançado no sistema pode encontrar na mistura gasosa uma

série de espécies ativas como as descritas no capítulo 2.1.3.2 para o hidrogênio e o nitrogênio. Em função da elevada temperatura do sistema e da presença de espécime reativas no plasma, há a possibilidade de ocorrer reações de formação de nitretos de nióbio no plasma. Exemplos desses processos de formação de nitretos constam em trabalhos anteriormente citados no capítulo 3.4.3 sobre a influência da pressão, temperatura e concentração de nitrogênio na formação de nitretos de nióbio. (HAN, 2004; SANDU, 2006; ZHITOMIRSKY, 1998, XIN-KANG, 2007; FONTALVO, 2007; ANGELKORT, 2001; BERGER, 1997; LENGAUER, 2000)

Ocorrida a formação de nitretos, esses podem se depositar nas superfícies do corpo de prova, produzindo assim uma região de maior dureza em relação ao substrato original da amostra.

Uma terceira hipótese que explica o desenvolvimento dessa microestrutura apresentada na figura 15(c) consiste na própria formação de nitretos na superfície da amostra através da reação entre o nitrogênio do plasma com os átomos superficiais de nióbio. Essas reações são favorecidas em função do arrancamento de átomos de nióbio pelo bombardeamento iônico. Esse processo gera superfícies quimicamente mais reativas, favorecendo assim o surgimento e o desenvolvimento de núcleos de nitretos, formados pelo aglomeramento de átomos de nióbio redepositados na superfície.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR MICROSSONDA DE ENERGIA DISPERSIVA

Paralelamente à realização das microscopias eletrônicas de varredura foram obtidas as composições químicas superficiais das amostras por microsonda de energia dispersiva.

Na tabela 3 são apresentados os valores em peso para a concentração química de nitrogênio, oxigênio e nióbio presentes na superfície das amostras tratadas. Os valores para os elementos nitrogênio e oxigênio são apenas qualitativos para a técnica empregada.

Em análise à tabela 3 pode-se perceber que a quantidade de nitrogênio verificada na superfície das amostras apresenta influência direta com relação à temperatura de tratamento. Além disso, é possível verificar que as quantidades de nitrogênio depositadas nas amostras para os tratamentos conduzidos em 3 e 9 Torr nas temperaturas de 500 e 750°C se apresentam aproximadamente constantes.

TABELA 3 Porcentagem em peso de elementos na superfície das amostras analisadas.

CONDIÇÃO	% ELEMENTOS		
	N	O	Nb
<i>Não Tratada</i>	0	4.49	95.51
<i>250°C e 3 Torr</i>	0.18	6.19	93.64
<i>500°C e 3 Torr</i>	3.70	1.49	94.81
<i>500°C e 9 Torr</i>	3.71	1.45	94.84
<i>750°C e 3 Torr</i>	7.34	1.03	91.63
<i>750°C e 6 Torr</i>	9.13	1.16	89.71
<i>750°C e 9 Torr</i>	7.87	1.04	91.08
<i>915°C e 9 Torr</i>	8.25	1.55	90.20
<i>1080°C e 9 Torr</i>	9.25	3.10	87.65

Uma incerteza com relação aos valores das concentrações químicas de nitrogênio superficial mostrados na tabela 3, fundamenta-se nas diferentes espessuras obtidas para as camadas de nitretos de nióbio.

De modo mais específico, apesar de se ter tomado a precaução de realizar as análises de EDS com baixa intensidade de energia (10keV), esse parâmetro pode ter sido suficientemente elevado para ultrapassar as camadas de nitretos e ser influenciado pelo substrato de nióbio.

Essa interferência seria ocasionada em função das baixas espessuras para as camadas de nitretos. Tais espessuras serão apresentadas posteriormente no capítulo 5.6.

Desse modo, a análise por EDS não fornece um valor preciso para a concentração química de nitrogênio superficial das amostras, mas dá um indicativo da evolução da espessura da camada de nitretos.

Assim, estas medidas de EDS não são utilizadas aqui para se quantificar os teores de nitrogênio, mas sim para evidenciar a presença de tal elemento nas superfícies das amostras.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 16 é apresentado o espectro de difratometria de raios-x típico de uma superfície de amostra de nióbio não tratada utilizada nesse trabalho. Através desse difratograma verifica-se a presença de seis picos que caracterizam o material nióbio para as posições 2θ de 38.75, 55.84, 69.68, 82.78, 95.30 e 106.69.

Essa constatação pode ser verificada através de comparação entre as intensidades de difração obtidas para a amostra e as intensidades das fases para o nióbio metálico presentes nas fichas JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) 02-1108 e 01-1183 da ICDD (“International Centre for Diffraction Data”). Tal comparação é apresentada na Figura 17.

Ressalta-se que os picos identificados da Figura 16 foram obtidos para todas as amostras avaliadas nas diversas condições de tratamento.

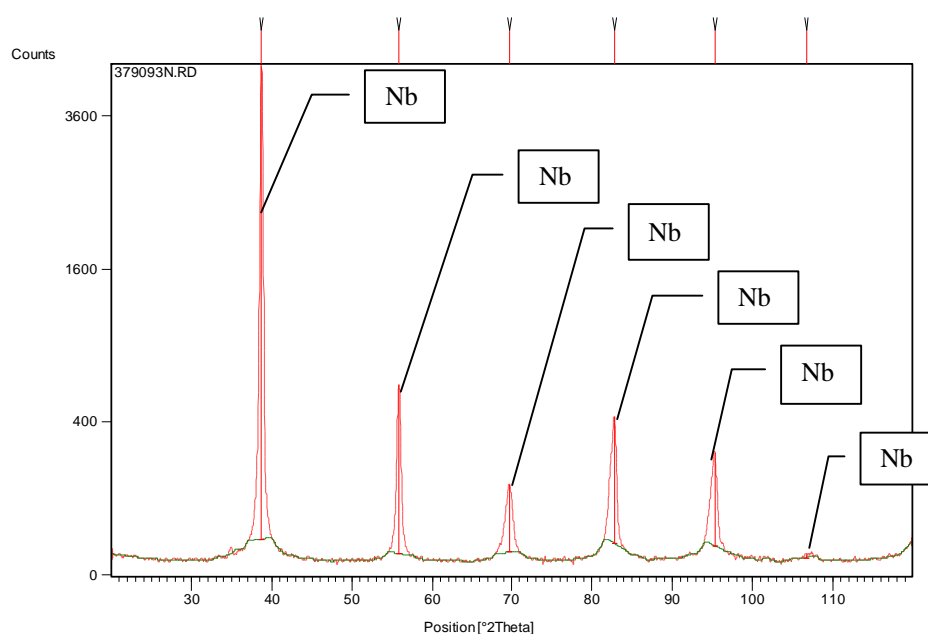


FIGURA 16 Difratograma para o corpo de prova não tratado.

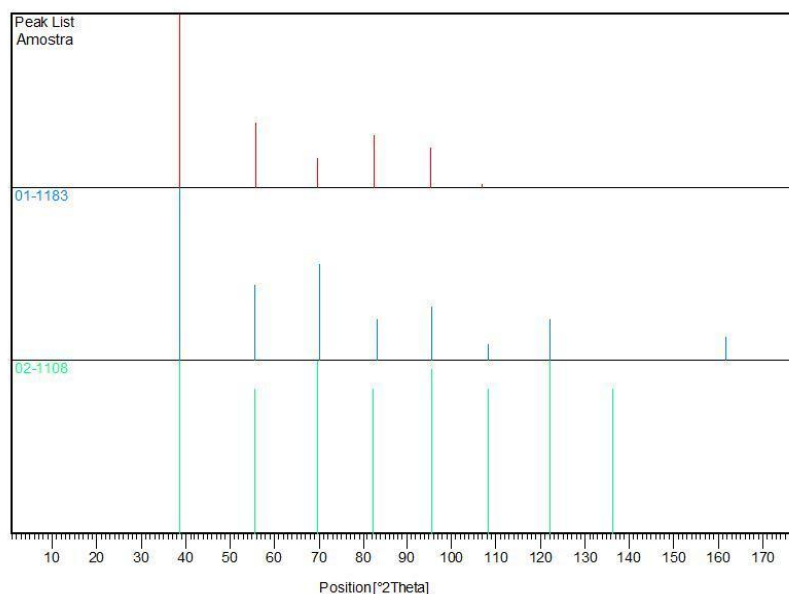


FIGURA 17 Comparativo entre intensidades de difração para a amostra não tratada e as fichas de difração 02-1108 e 01-1183.

Para verificação das possíveis fases de nitretos, hidretos e óxidos de nióbio presentes nas amostras foram utilizadas as fichas de difração listadas na tabela 4, obtidas do JCPDS.

Com a finalidade de facilitar a identificação das fases, a numeração indicada na tabela 4 foi utilizada para relacionar as fases procuradas e os picos encontrados para os diversos difratogramas obtidos. Todas as fichas listadas na tabela 4 se encontram no anexo 1 no final do trabalho.

Na tabela 5 é apresentada uma tabela resumo de todas as fases identificadas nas diversas amostras tratadas além da fase nióbio metálico original das amostras. De modo sucinto, verifica-se um aumento da quantidade de fases encontradas à medida que se eleva a temperatura de tratamento. Tais resultados e influências serão detalhados a seguir.

TABELA 4 Numeração para identificação das diferentes fases usada para análise dos difratogramas e respectivas fichas JCPDS.

Numeração de Identificação	FASE	NUMERAÇÃO JCPDS
1	NbO	15-0535, 12-0607 e 43-1290;
2	NbO ₂	08-0215, 34-0762 e 44-1053
3	Nb ₂ O ₅	05-0379, 07-0061, 15-0493, 18-0910 e 32-0711
4	δ-NbN	43-1420
5	ε-NbN	14-0547, 89-5126, 89-5127, 89-4756, 89-2908, 25-1361, 65-3417
6	Nb ₂ N	30-0869, 40-1274, 75-0952, 75-1616, 89-5129 e 20-0802
7	Nb ₄ N ₃	20-0869, 34-0337, 65-2877 e 89-5131
8	Nb ₄ N ₅	74-0606 e 51-1327
9	Nb ₅ N ₆	74-0607
10	NbH ₂	39-1165, 39-1166 e 39-1328
11	Nb ₇ N ₉ O	50-0320 e 89-1202

TABELA 5 Fases identificadas para as diversas amostras tratadas.

Temperatura (°C)	Pressão (Torr)	Fases Identificadas
250	3	5 (ε-NbN)
500	3	5 (ε-NbN), 6 (β-Nb ₂ N)
500	9	5 (ε-NbN), 6 (β-Nb ₂ N)
750	3	5 (ε-NbN), 6 (β-Nb ₂ N)
750	6	5 (ε-NbN), 6 (β-Nb ₂ N)
750	9	5 (ε-NbN), 6 (β-Nb ₂ N)
915	9	1 (NbO), 5 (ε-NbN), 6 (β-Nb ₂ N)
1080	9	1 (NbO), 5 (ε-NbN), 6 (β-Nb ₂ N)

Na figura 18 parte 1 e 2 são apresentados os difratogramas correspondentes aos corpos de prova tratados na pressão de 3 Torr a 250, 500 e 750°C.

Através dos difratogramas da figura 18 é possível verificar a influência que a evolução da temperatura de tratamento proporciona no surgimento de fases de nitretos de nióbio. Para a amostra tratada na temperatura de 250°C, apresentada na figura 4.9(a), verificou-se o surgimento de um único pico de baixa intensidade para a fase de nitreto ϵ -NbN (5) de estrutura hexagonal.

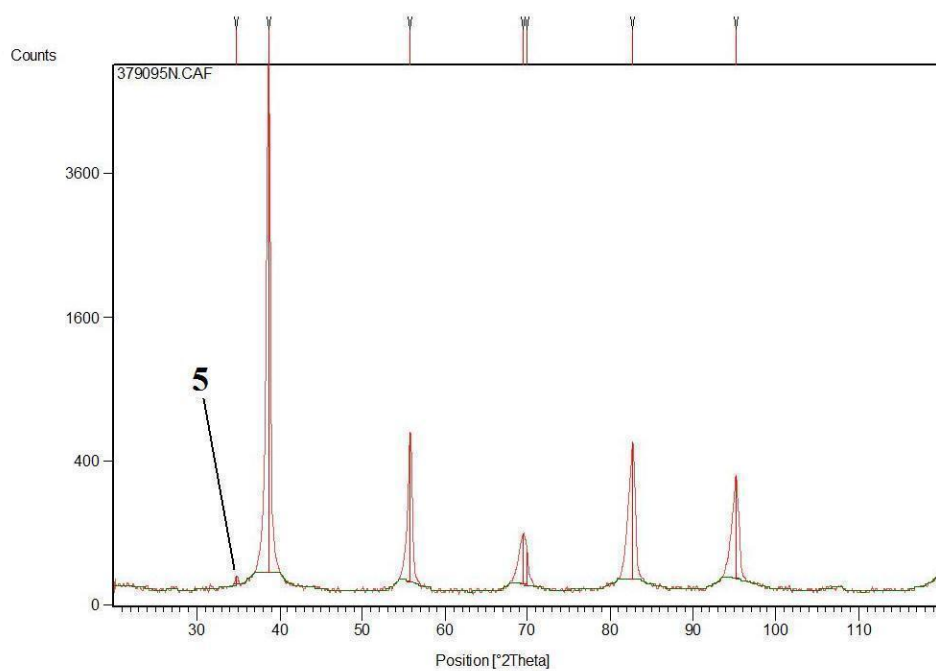
Com o aumento da temperatura de tratamento para 500°C verifica-se, através da figura 18(b), que há a manutenção da fase hexagonal ϵ -NbN (5) já apresentada para a amostra tratada a 250°C e o surgimento de novos picos de difração para a fase β -Nb₂N (6).

Para condição de temperatura de 750°C e 3 Torr de pressão, mostrada na figura 18(c), verifica-se uma intensificação das fases de nitretos já apresentadas para as condições de 250 e 500°C e o surgimento de novos picos de difração para as fases ϵ -NbN (5) e β -Nb₂N (6).

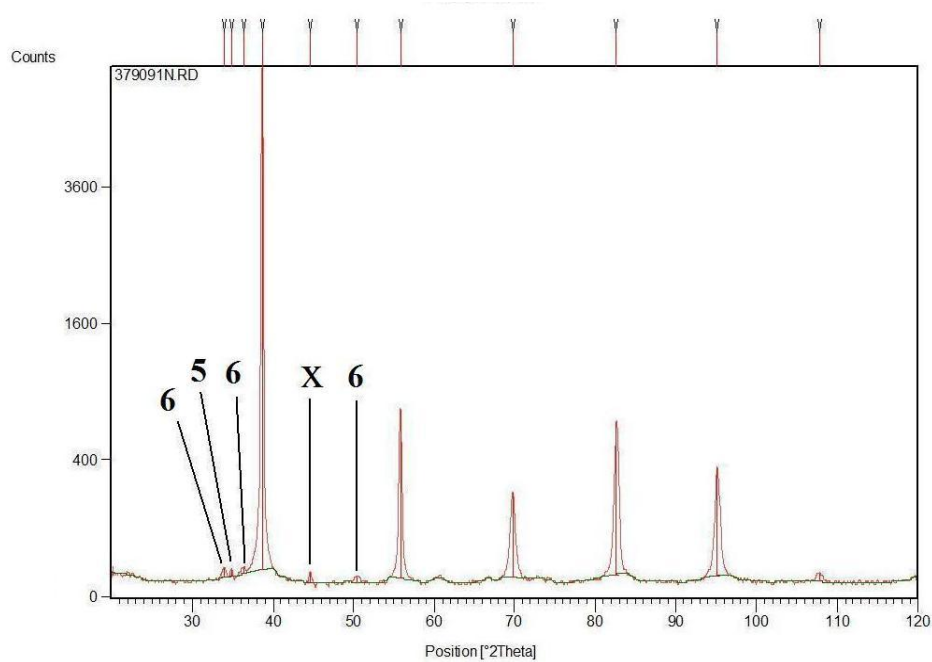
Para todas as condições de tratamento apresentadas na figura 18 não foi verificado nenhum pico para as fases óxidas procuradas.

O pico X, evidenciado nas figuras 18(b) e 18(c), não foi identificado como nenhuma das fases procuradas.

Angelkort estudou o processo de nitretação térmica rápida de filmes finos de nióbio metálico depositados em um substrato de silício através da técnica de “*electron beam evaporator*”. As atmosferas de tratamento utilizadas nos estudos foram compostas de atmosferas de nitrogênio e de amônia. Os tempos de tratamento variaram de 60 segundos a 30 minutos para temperaturas de nitretação variando entre 500 e 1100°C.

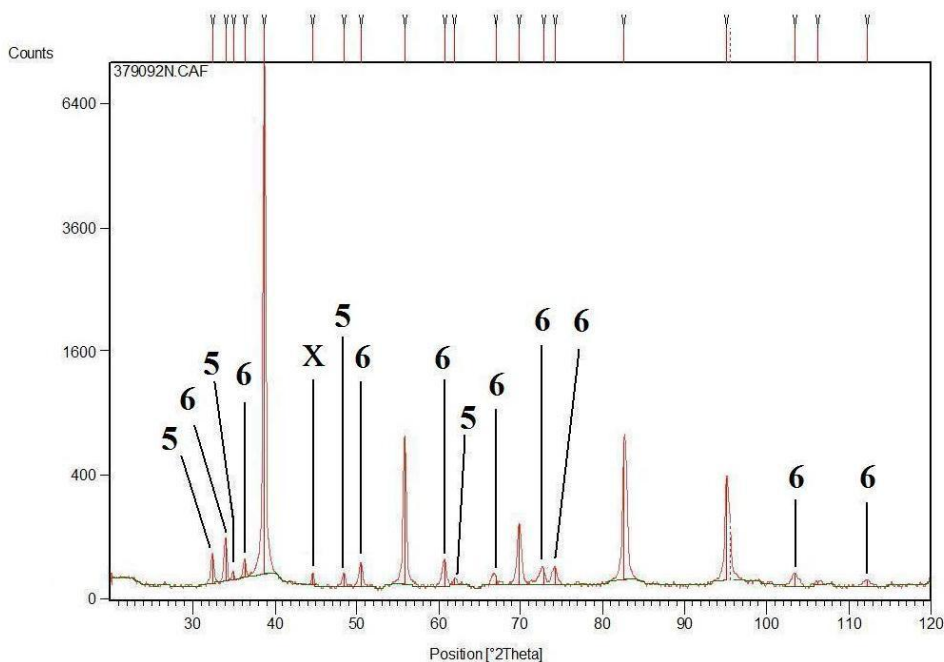


(a)



(b)

FIGURA 18 Difractogramas para os corpos de prova tratados a 3 Torr nas temperaturas de: a) 250°C e b) 500°C e c) 750°C.



(c)

FIGURA 18 continuação Difratomogramas para os corpos de prova tratados a 3 Torr nas temperaturas de: a) 250°C e b) 500°C e c) 750°C.

Para as temperaturas de 500 e 600°C e tempo de tratamento de 1 minuto os produtos de nitretação para ambos os tipos de atmosferas resultaram em filmes finos de nióbio com a presença de nitrogênio em solução sólida.

Mantendo-se o tempo de 1 minuto e elevando-se as temperaturas de tratamento para 700 e 800°C, Angelkort obteve o surgimento das fases β -Nb₂N e NbO para o tratamento conduzido em atmosfera de nitrogênio. Para o experimento conduzido em amônia foi obtida ainda a fase ϵ -NbN. A fase óxida verificada por Angelkort foi atribuída à liberação de oxigênio pelo substrato de silício ao se elevar a temperatura de tratamento.

Comparativamente ao presente trabalho, já para a temperatura de 500 foram obtidas as fases Nb₂N e ϵ -NbN conforme já citado acima. O desenvolvimento de tais fases a

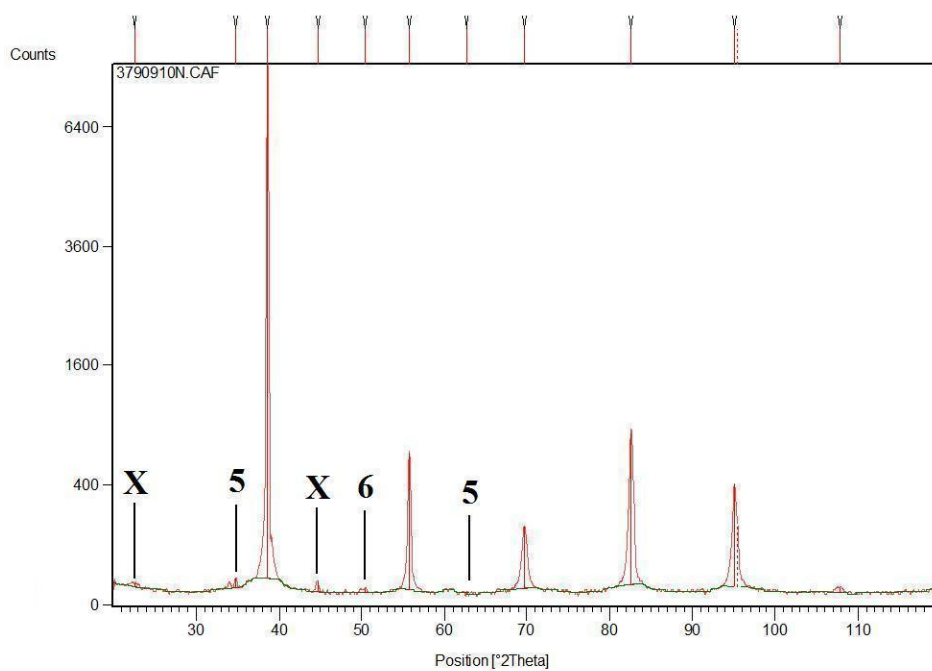
menores temperaturas do que as praticadas por Angelkort são em função do tempo de tratamento de duas horas.

Outro ponto que merece destaque no trabalho de Angelkort é a presença do hidrogênio nos tratamentos conduzidos a 700 e 800°C em atmosfera de amônia. Conforme já apresentado no capítulo de revisão bibliográfica, o hidrogênio favorece as reações de nitretação. Nos respectivos experimentos, tal elemento favoreceu na formação de um nitreto de nióbio que apresenta maior concentração de nitrogênio em átomos.

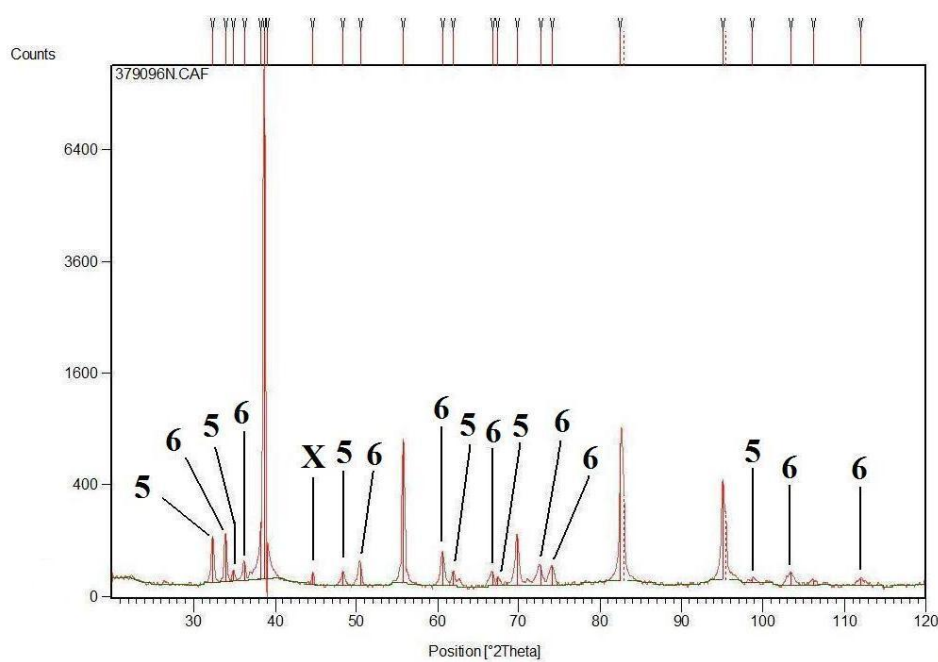
Na figura 19 são apresentados os difratogramas correspondentes aos corpos de prova tratados na pressão de 9 Torr e temperaturas de 500, 750, 915 e 1080°C.

Para os corpos de prova mostrados nas figuras 19(a) e 19(b) foram verificadas a presença das fases ϵ -NbN (5) e β -Nb₂N (6). Para as amostras tratadas a 915°C e 1080°C, apresentadas nas figura 19(c) e 5.10(d), foram verificadas as fases ϵ -NbN (5), β -Nb₂N (6) e NbO (1).

Através dos resultados mostrados na figura 19 pode-se perceber que a elevação da temperatura de tratamento proporciona o surgimento de uma maior quantidade de picos para as fases de nitretos encontrados. Também é possível verificar através da figura 19 uma elevação de intensidade para os principais picos de nitretos de nióbio.

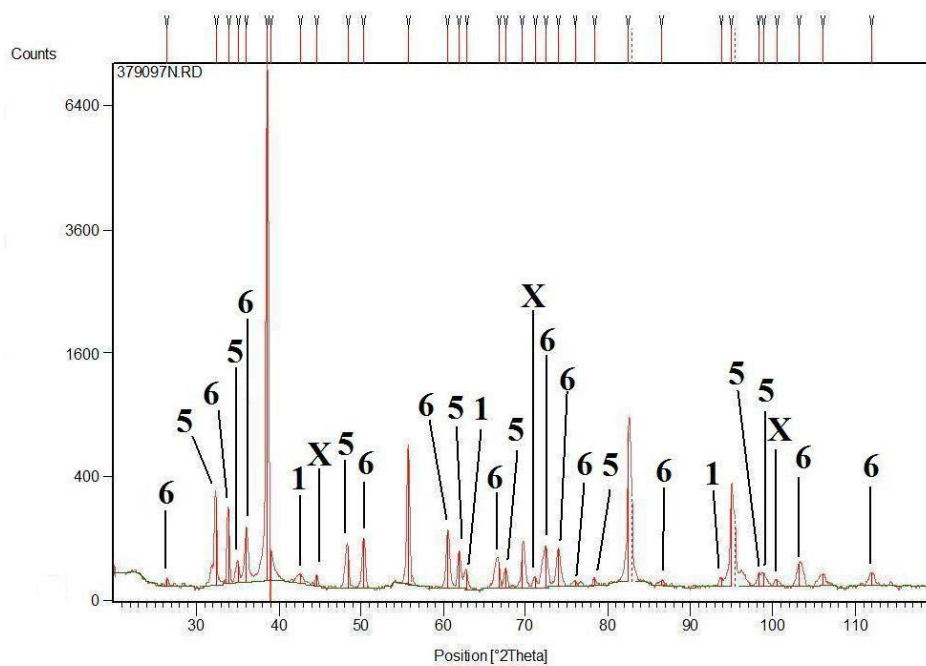


(a)

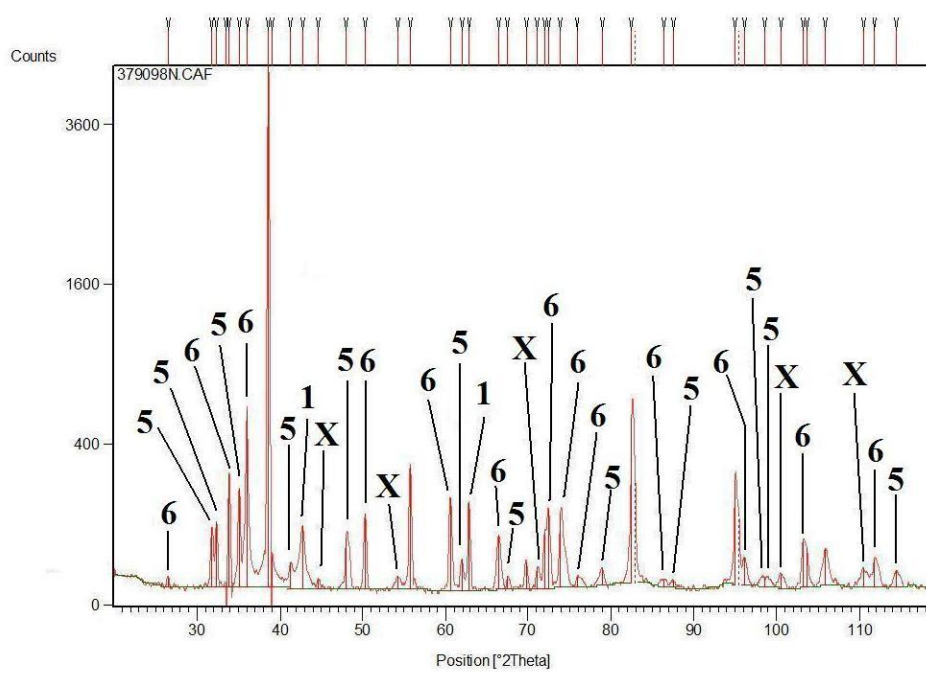


(b)

FIGURA 19 Difractogramas para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500°C; b) 750°C; c) 915°C e d) 1080°C.



(c)



(d)

FIGURA 19 continuação Difrátogramas para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500°C; b) 750°C; c) 915°C e d) 1080°C.

A elevação da temperatura de tratamento também proporcionou a formação de uma fase óxida na superfície das amostras. Tal fase pode ter sido originada em função do processo de degasagem e desestabilização de compostos óxidos presentes na carcaça do reator, além da possível reação do oxigênio adsorvido presente na superfície das amostras.

Mesmo existindo a presença de hidrogênio na mistura gasosa que compõe o plasma, o mesmo não se apresenta em concentração suficiente para realizar a retirada de todo oxigênio do sistema. Esse oxigênio remanescente apresenta preferência de combinação com o nióbio da amostra em relação ao nitrogênio. Ou seja, as reações de oxidação são preferenciais em relação às de nitretação. (ASM HANDBOOK, 1990)

Angelkort, nos tratamentos conduzidos a 1000 e 1100°C, verificou a presença das fases β -Nb₂N e γ -Nb₄N₃ para o experimento conduzido em nitrogênio. Para o experimento processado com amônia a 1000°C houve a presença das fases ϵ -NbN e γ -Nb₄N₃.

Na figura 20 são apresentados os difratogramas correspondentes aos corpos de prova tratados na temperatura de 750°C nas pressões de 3, 6 e 9 Torr.

Através desses difratogramas é possível verificar que a variação da pressão de tratamento não proporciona alterações consideráveis no surgimento de novas fases de nitretos.

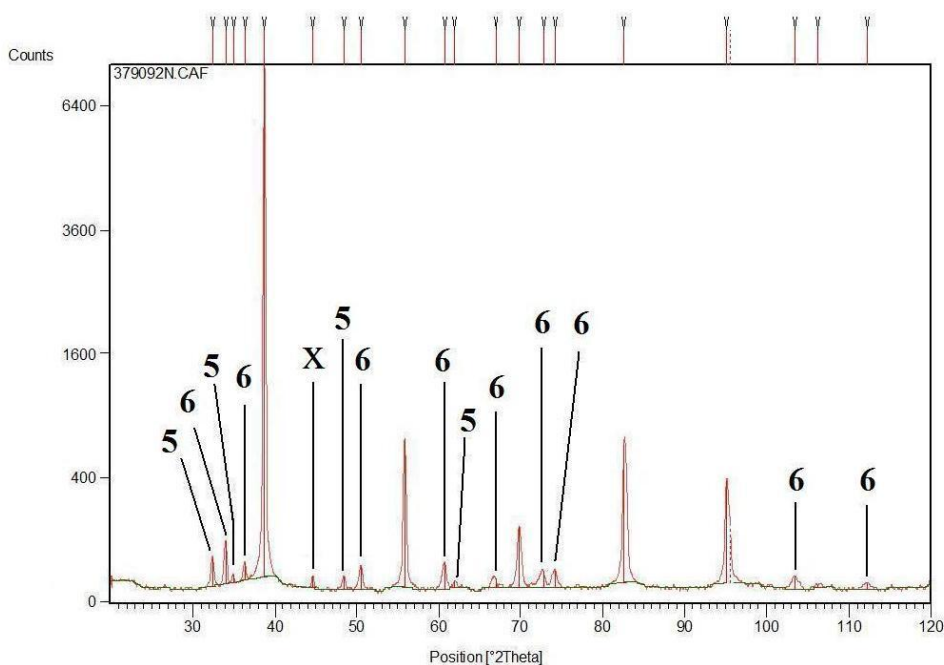
Ressalta-se para as diversas difrações de raios-x apresentadas nas figuras 18, 19 e 20 que a presença de picos identificados através do índice X corresponde a outras fases além das procuradas e, até o presente momento, não encontradas.

Uma possível explicação para a presença dessas fases encontra-se no grau de pureza do material dos corpos de prova. Pelo fabricante da barra de nióbio a pureza do material é 98,9%.

Outro ponto que se destaca como fonte das fases X indicadas corresponde a uma possível impregnação por silício e/ou óxido de alumínio durante os processos de lixamento

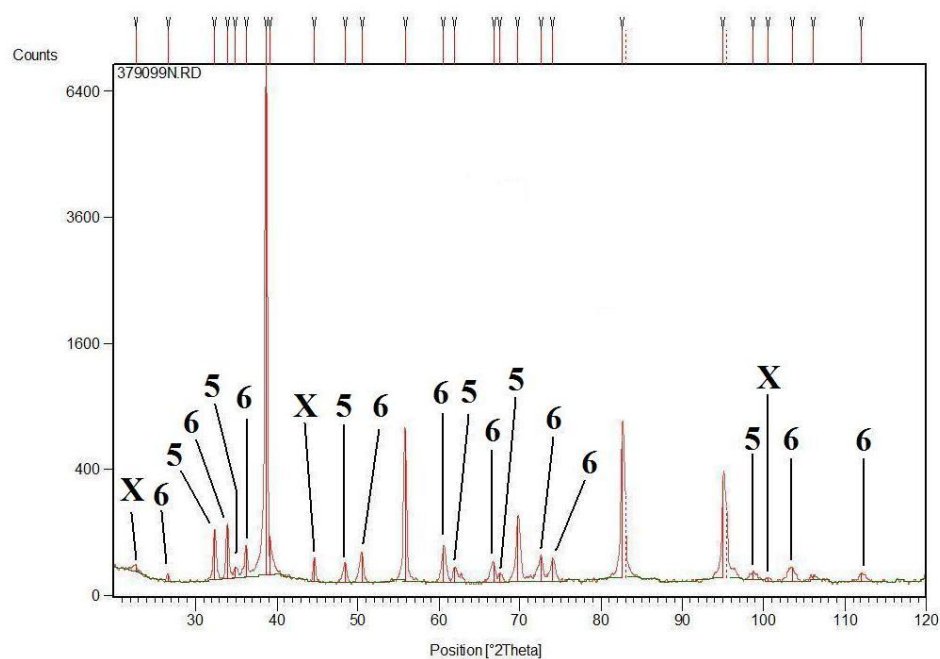
e polimento dos corpos de prova. Essa idéia é reforçada quando se leva em consideração que o material dos corpos de prova apresenta facilidade de impregnação devido a sua baixa dureza.

Outro indicativo dessa impregnação corresponde à indicação dos elementos Al e Si na superfície das amostras ao realizar a sua busca através de análise por microsonda de energia dispersiva. Exemplo dessa análise é apresentado na tabela 6 para a porcentagem em peso dos elementos alumínio e silício na superfície da amostra tratada a 1080°C e 9 Torr.

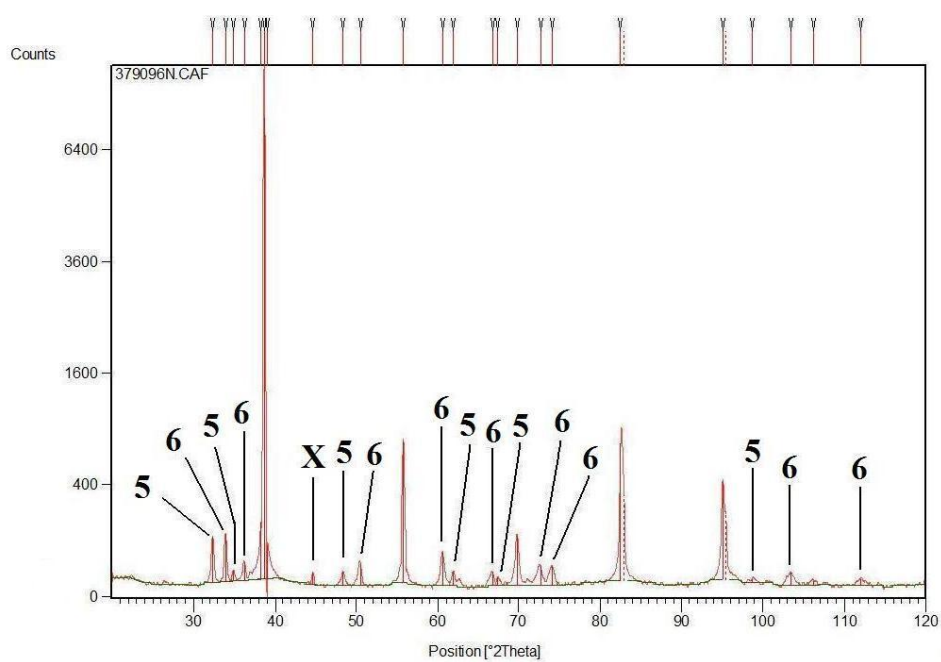


(a)

FIGURA 20 Difrátogramas para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.



(b)



(c)

FIGURA 20 continuação Difractogramas para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.

TABELA 6 Porcentagem em peso dos elementos alumínio e silício na superfície da amostra tratada a 1080°C e 9 Torr.

CONDIÇÃO	% ELEMENTOS			
	Al	Si	Nb	Total
<i>1080°C e 9 Torr</i>	0.45	1.84	97.7	100.00

5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO

Na figura 21 é apresentado o perfil de nanodureza para o corpo de prova não tratado. Em análise a esse perfil verifica-se uma variação entre os valores de dureza da superfície e do interior da amostra. Na superfície os valores de dureza se mantêm próximos de 7 GPa, enquanto no núcleo os valores de dureza tendem a 2 GPa.

Essa variação de dureza é justificada em função do processo de lixamento e polimento que se realizou na etapa de preparação das amostras. Esse processo ocasionou o encruamento do material das regiões superficiais do corpo de prova, com conseqüente aumento da dureza.

Os amostras tratadas a 250 e 500°C na pressão de 3 Torr apresentam perfis de nanodureza similares em relação ao perfil da amostra não tratada mostrado na figura 21

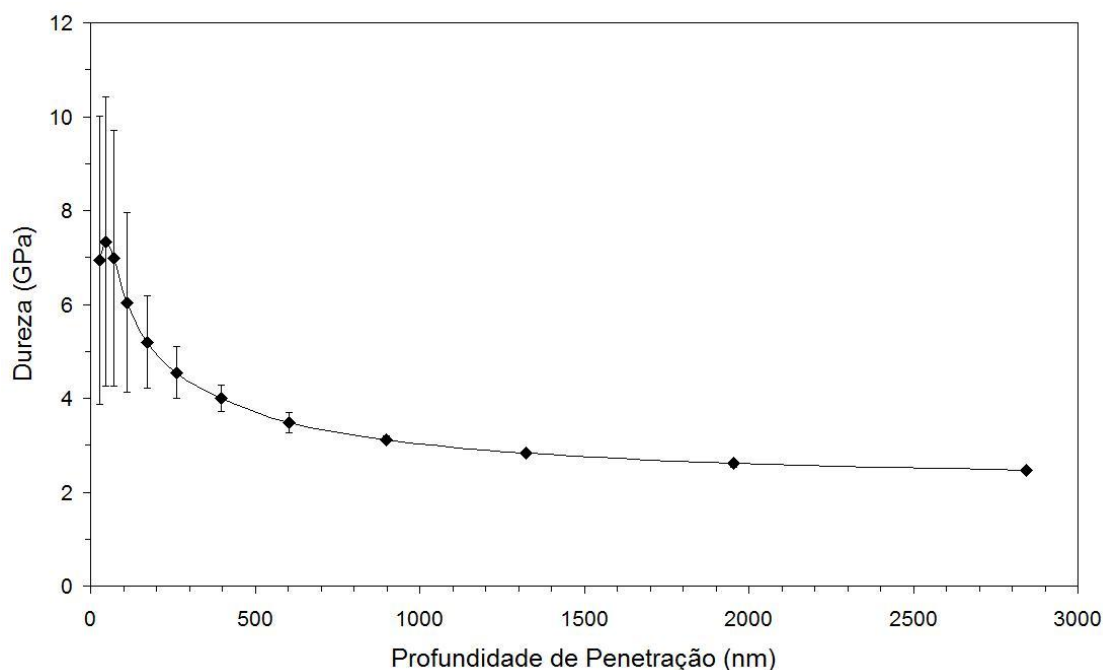


FIGURA 21 Perfil de nanodureza para o corpo de prova não tratado

Na figura 22 são apresentados os perfis de nanodureza para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de 500, 750, 915 e 1080°C.

Para o perfil de nanodureza referente à temperatura de 500°C, apresentada na figura 22, não é possível verificar alterações consideráveis dos valores de dureza em relação ao perfil da amostra não tratada mostrado na figura 21. Especificamente, a formação de novas fases para esse tratamento não foi suficiente para ocorrer o endurecimento superficial da amostra. Essa baixa formação de fases é confirmada também através do difratograma da figura 19(a), onde são evidenciados poucos picos e de baixa intensidade para as novas fases de nitretos de nióbio formadas.

Para o corpo de prova tratado a 750°C e 9 Torr mostrado na figura 22, há a formação de um perfil com acentuada elevação da dureza para profundidades de até 250 nm. Esse perfil apresenta ponto de dureza máxima da ordem de 21 GPa situado a aproximadamente 50 nm na superfície da amostra.

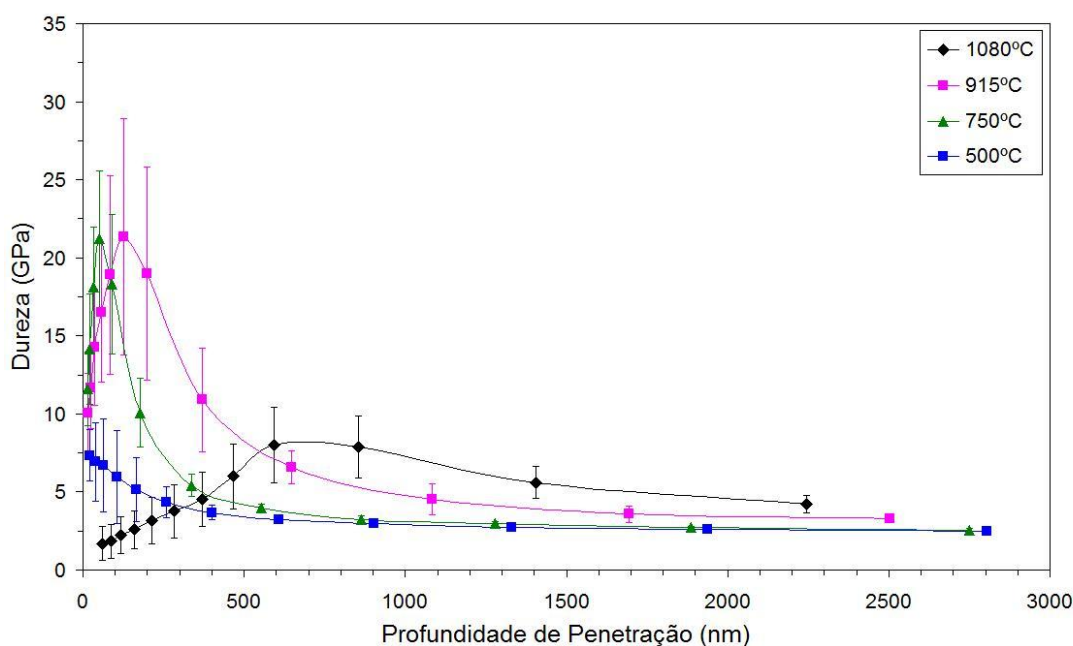


FIGURA 22 Perfis de nanodureza para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de 500, 750, 915 e 1080°C.

Para a amostra processada a 915°C, verifica-se na figura 22 um perfil de nanodureza similar ao da amostra tratada a 750°C. A dureza máxima obtida para o tratamento conduzido a 915°C também é da ordem de 21 GPa e está situada a uma profundidade de aproximadamente 125 nm da superfície do corpo de prova.

Já para o corpo de prova tratado a 1080°C é verificado na figura 22 um perfil que apresenta baixa dureza na superfície quando comparada à dureza das demais amostras tratadas na pressão de 9 Torr. Esse perfil apresenta dureza máxima da ordem de 8 GPa situado a aproximadamente 600 nm da superfície da amostra.

Esse processo de deslocamento do ponto de máxima dureza para o interior dos corpos de prova, verificado nos tratamentos conduzidos a 750, 915 e 1080°C, é justificado através do aumento da rugosidade superficial das amostras em função do processo de bombardeamento iônico ocorrido ao longo dos tratamentos. Isso, pois os valores de dureza são relacionados à profundidade de penetração do indentador variando-se a carga aplicada. Ao se realizar as medições em superfícies rugosas, há a possibilidade de não ocorrer um contato adequado entre a ponta do indentador e a superfície da amostra.

Na figura 23 são mostradas as evoluções dos perfis de rugosidade para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de 500, 750, 915 e 1080°C.

De modo geral, percebe-se através da figura 23 que a rugosidade superficial aumenta ao se elevar a temperatura de tratamento. Essa evolução, provocada pelo bombardeamento iônico, pelo processo de “sputtering”, pela formação de produtos e pela redeposição de nióbio na superfície tratada, gera uma incerteza de medição da nanodureza em função da posição de contato do indentador com a superfície da amostra.

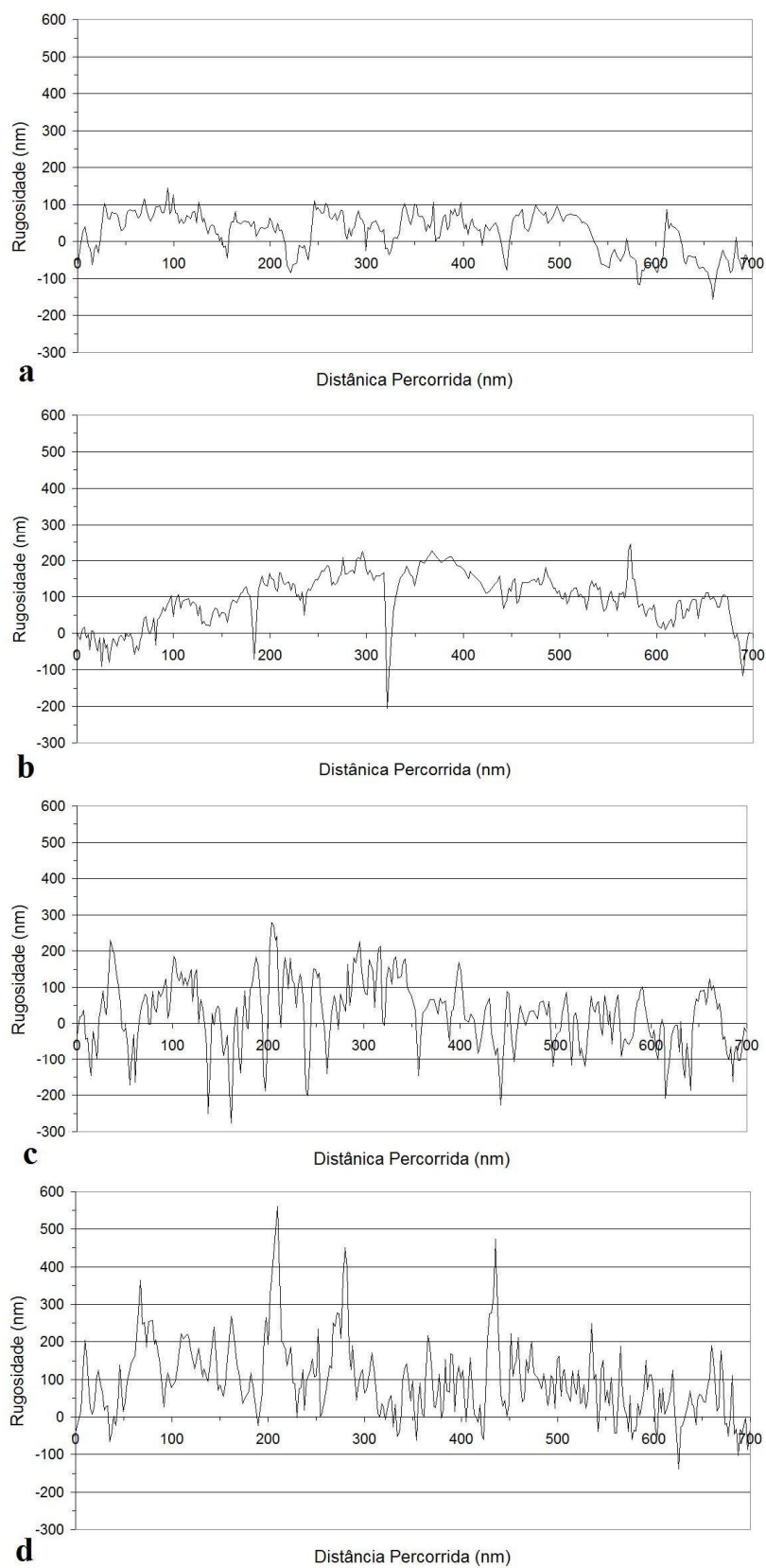


FIGURA 23 Evolução dos perfis de rugosidade superficial para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 500; b) 750; c) 915; d) 1080°C.

Outro indicativo da evolução da rugosidade superficial das amostras pode ser verificado através das microscopias eletrônicas de varredura apresentadas no item 5.3 (figuras 14 e 15), onde é possível verificar a influência do tratamento nas características das superfícies das amostras.

Souza, em seus estudos sobre medição de nanodureza em superfícies rugosas de titânio nitretado por plasma, mostra que as medições de dureza das regiões de superfície das amostras podem ser fortemente influenciadas em função do aumento da rugosidade superficial. (SOUZA, 2010)

Para as condições de temperatura apresentadas na figura 23, de 500, 750, 915 e 1080°C, verificam-se como distâncias máximas entre vales e cristas do perfil de rugosidade os valores de, aproximadamente, 200, 300, 500 e 700 nm, respectivamente.

Nos tratamentos conduzidos a 750 e 915°C as durezas máximas de 21 GPa foram deslocadas, respectivamente, em 50 e 125 nm da superfície das amostras. Para a condição de tratamento a 1080°C a dureza máxima de 8 GPa foi verificada para uma distância de aproximadamente 600 nm.

Essa redução de dureza máxima medida para a condição de 1080°C não reflete perda de propriedades mecânicas na superfície em decorrência da temperatura de tratamento. Apenas é reflexo de uma maior dificuldade de medição de dureza em função da alta rugosidade da superfície.

Outro indicativo dessa afirmação são as análises através das difrações de raios-x apresentadas na figura 19(d) do item 5.5. Nessa figura, para a condição de tratamento de 1080°C, é verificada uma intensificação das fases de nitretos já encontradas para as temperaturas de 750 e 915°C. Ou seja, para a condição de tratamento a 1080°C há uma maior quantidade das fases de nitretos β -Nb₂N e ϵ -NbN formadas na superfície da amostra.

Com relação à influência que a pressão de tratamento causa na evolução da dureza superficial das amostras, são apresentados na figura 24 os perfis de nanodureza para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de 3, 6 e 9 Torr.

Através desses perfis verifica-se que a variação da pressão de tratamento não ocasiona alterações consideráveis de dureza e de profundidade de camada nitretada para a temperatura analisada.

Para os corpos de prova processados a 250 e 500°C na pressão de 3 Torr os perfis de nanodureza apresentam-se similares ao da amostra não tratada mostrada na figura 21 e não são aqui apresentados. Isso em função da baixa formação de compostos responsáveis pelo endurecimento da superfície das amostras conforme verificado nas difrações de raio-x do capítulo 5.5.

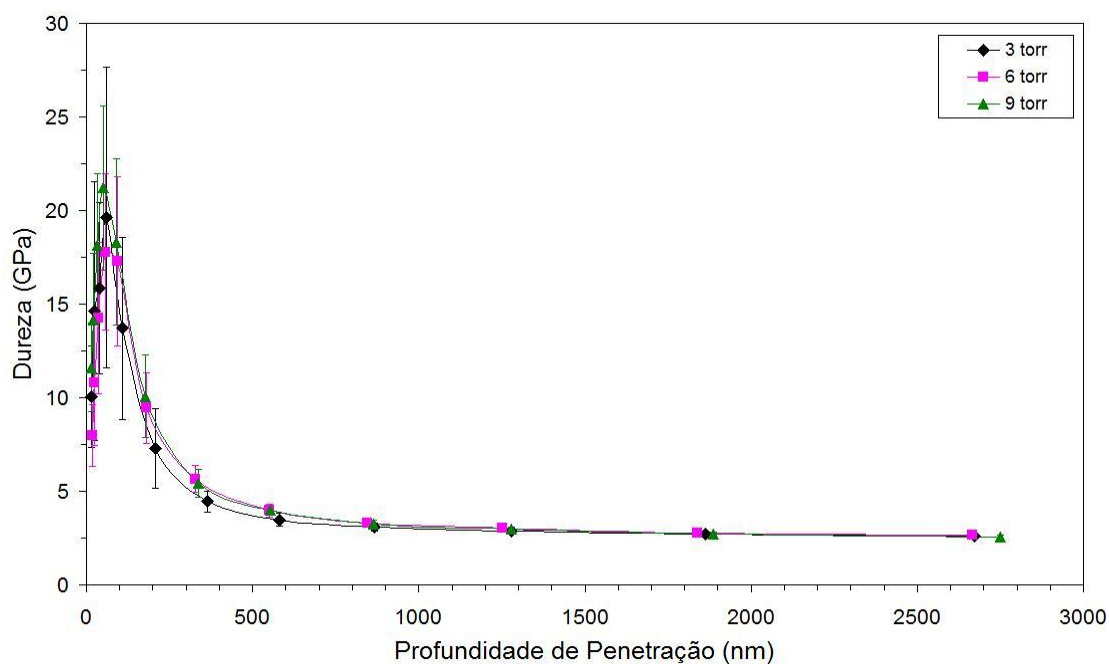


FIGURA 24 Perfis de nanodureza para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.

Um ponto que se deve destacar para os perfis de nanodureza apresentados nas figuras 22 e 24 refere-se às espessuras das camadas nitretadas. Segundo Saha e Nix as medidas de dureza obtidas por nanoindentação em uma camada dura sobre um substrato macio são influenciadas pelas propriedades mecânicas do substrato. (SAHA and NIX, 2003)

De modo geral, se a profundidade de penetração de um indentador for menor que 20% da espessura da camada dura os efeitos do substrato são menos perceptíveis nos valores de dureza medidos. Caso a profundidade de penetração seja superior a esse valor, os valores de dureza começam a decrescer devido à influência do substrato macio. (SAHA e NIX, 2003; FOESTER, 2010)

Baseando-se nisso, poderia se inferir que as durezas máximas apresentadas nos perfis mostrados nas figuras 22 e 24 correspondem à própria dureza da camada nitretada das amostras. Contudo, o efeito da rugosidade superficial das amostras atua de modo a diminuir os valores encontrados na literatura para os nitretos β -Nb₂N (de 30 e 35 GPa) e ϵ -NbN (de 40 a 45 GPa). (FONTALVO, 2007; SANJINÉZ, 2006)

5.7 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ATRAVÉS DE ENSAIOS DE RESISTÊNCIA AO RISCO

Na figura 25 são apresentadas as micrografias dos ensaios de resistência ao risco e as respectivas curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 3 Torr nas temperaturas de 250, 500 e 750°C.

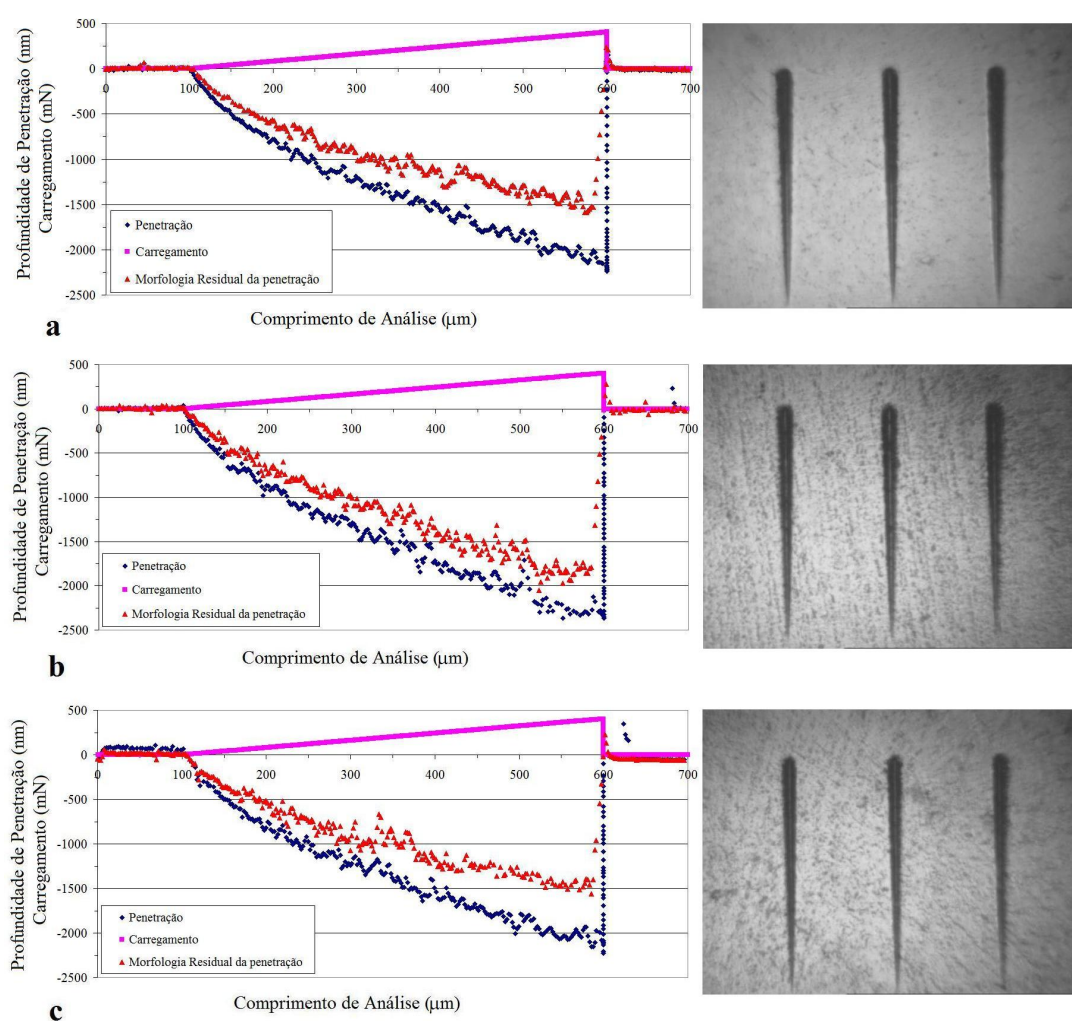


FIGURA 25 Micrografias dos ensaios de risco e curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 3 Torr nas temperaturas de: a) 250; b) 500 e c) 750°C.

Em caráter explicativo, realizaram-se para cada amostra três ensaios de risco. Cada qual foi composto de três etapas de avaliação:

A primeira etapa consiste em uma fase onde a ponteira do penetrador realiza um levantamento da rugosidade superficial da amostra ao longo dos 700 μm avaliados, obtendo com isso perfis de rugosidade semelhantes aos mostrados na figura 23.

A segunda etapa é a fase onde é efetivamente realizado um risco de 500 μm na amostra através da aplicação crescente de carga ao penetrador do equipamento. Exemplos das curvas referentes à aplicação da carga e a de penetração são, respectivamente, as curvas de cor rosa e a de cor azul mostradas na figura 25.

Na terceira etapa é realizado um levantamento do perfil superficial da amostra posterior ao risco a fim de se determinar os valores de recuperação elástica do material. Essa etapa é demonstrada pela curva de cor vermelha na figura 25.

Para a pressão de tratamento de 3 Torr evidenciada na figura 25 não é possível constatar diferenças significativas entre os resultados apresentados. Mais especificamente, verifica-se que os valores máximos obtidos para as profundidades de penetração e de profundidade de penetração residual após recuperação elástica mantiveram-se aproximadamente semelhantes em, respectivamente 2300 e 2000 nm, para cada amostra. Tais resultados são similares em função das baixas espessuras de camada nitretada obtidas.

Na figura 26 são apresentadas as micrografias dos ensaios de resistência ao risco e as respectivas curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de 750; 915 e 1080°C.

Dos resultados mostrados na figura 26 percebe-se acentuada alteração entre as profundidades de penetração e as micrografias dos corpos de prova tratados nas temperaturas de 750 a 1080°C.

No tratamento conduzido a 1080°C (figura 26(c)), os valores máximos de profundidade de penetração e de morfologia residual foram reduzidos em aproximadamente 500 nm em relação à amostra tratada a 750°C (figura 26(a)). Ou seja, para a temperatura de tratamento de 1080°C foi obtida uma camada nitretada que proporciona um aumento da resistência ao risco da amostra. Também é possível verificar esse aumento da resistência ao risco através de comparação entre as microscopias da figura 26(a) e 26(c).

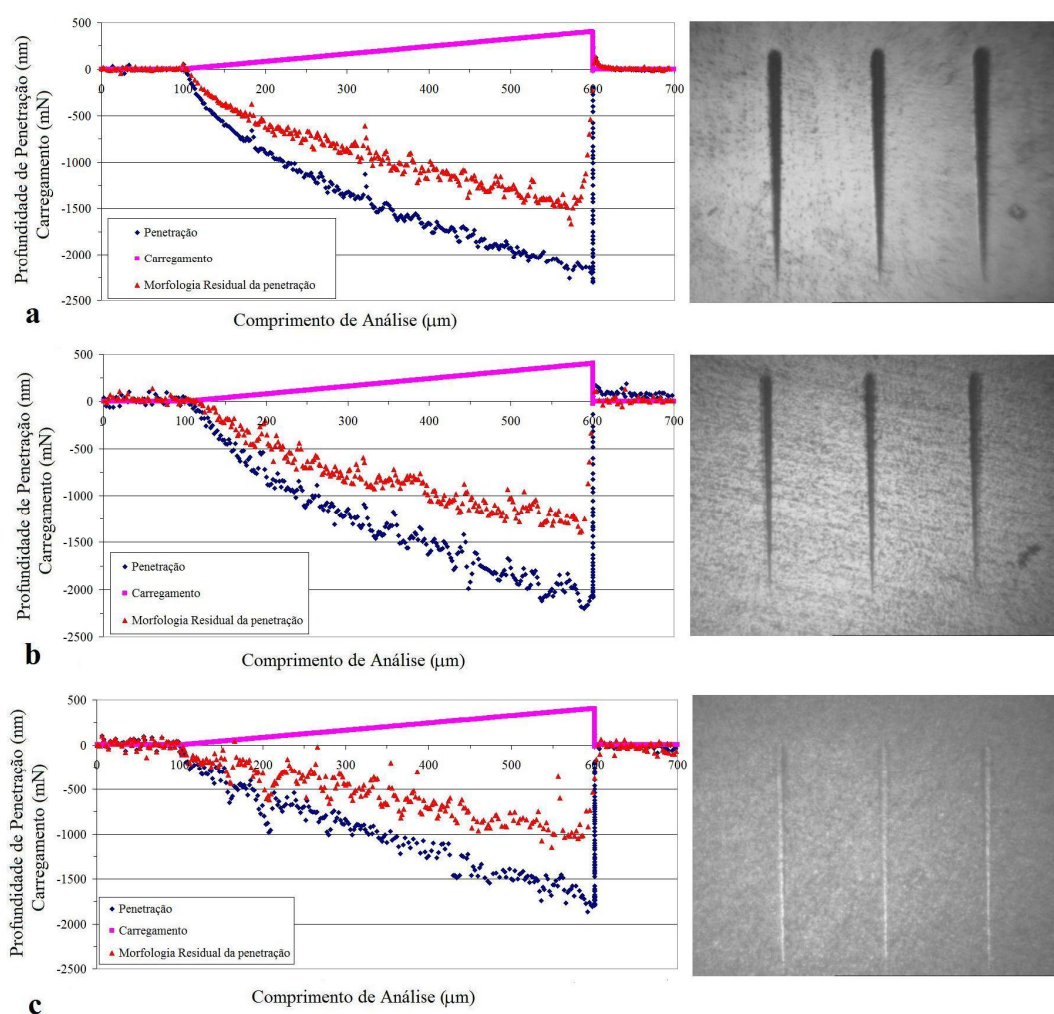


FIGURA 26 Micrografias dos ensaios de risco e curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 750; b) 915 e c) 1080°C.

Esse aumento da resistência ao risco foi proporcionado, principalmente, em função da maior quantidade de nitretos formados na superfície da amostra. Ou seja, houve um aumento da espessura da camada nitretada. Além das fases de nitretos há também a presença de fase óxidas, que também proporciona aumento de dureza.

Para a temperatura de tratamento de 915°C mostrada na figura 26(b) é verificada uma condição intermediária de resistência ao risco entre a amostra tratada a 750°C e a tratada a 1080°C.

Na figura 27 são mostradas as micrografias dos ensaios de resistência ao risco e as respectivas curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de 3, 6 e 9 Torr.

Através da figura 27 verifica-se que a variação da pressão de tratamento não proporciona alterações consideráveis entre os valores de profundidade de penetração (aprox. 2250 nm) e de recuperação elástica (aprox. 1250 nm) para as condições analisadas.

Tais resultados já eram esperados para essas condições de tratamento em função das semelhanças entre as prévias avaliações por difração de raios-x (figura 20) e através dos perfis de nanodureza (figura 24).

Analisando de modo mais específico o processo de análise de resistência ao risco das amostras é possível constatar o modo como a camada nitretada se desenvolve ao se ser solicitada mecanicamente. Ou seja, através dos ensaios de resistência ao risco é possível constatar o comportamento que a camada nitretada assume em relação a sua aderência ao substrato.

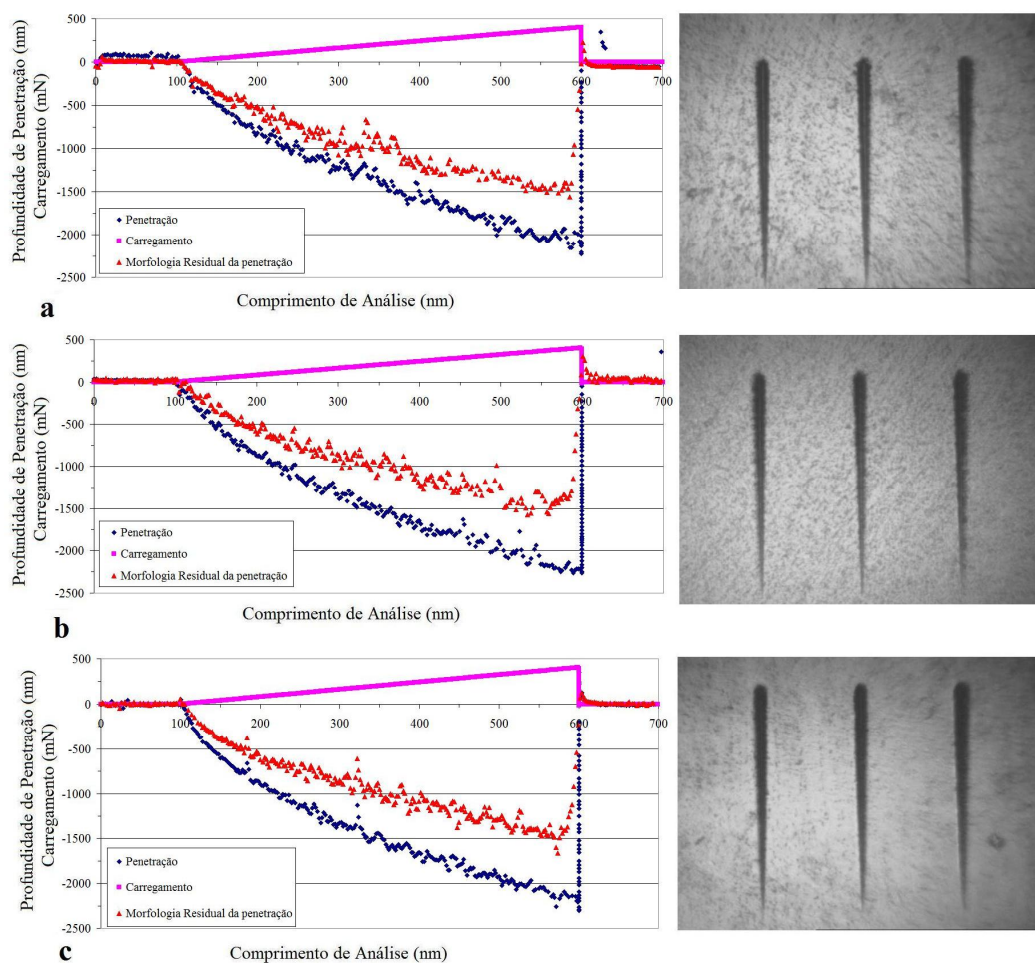


FIGURA 27 Micrografias dos ensaios de risco e curvas de penetração, morfologia residual da penetração e de carregamento para os corpos de prova tratados a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.

Da literatura, verifica-se a existência de três tipos principais de riscos: *microrisco*, *microcorte* e *microdesplacamento*.

Para a condição de *microrisco*, a ponteira do indentador realiza um risco onde o material da camada tratada e/ou do substrato flui para as regiões laterais em relação ao movimento da ponteira.

Para a condição de risco por *microcorte*, o material da superfície das amostras é arrastado junto com a ponteira do indentador e removido sob a forma de cavacos.

Para a condição de risco por *microdesplacamento*, devido à elevada dureza da camada superficial da amostra, ocorre a quebra e deslocamento de material em função da criação e propagação de trincas.

Na figura 28 são mostradas as microscopias eletrônicas de varredura no aumento de 1000x para as distâncias iniciais e finais do processo de risco para as amostras tratadas a 750°C nas pressões de 3, 6 e 9 Torr. Assim como já mostrados na figura 27, pode-se constatar através da figura 28 que a evolução da pressão de tratamento não ocasionou alterações consideráveis entre os perfis de risco.

Os diversos riscos mostrados nas micrografias da figura 28 são classificados como do tipo *microrisco*. Essa característica é dada em função da baixa dureza do substrato e da pequena espessura de camada nitretada para as condições estudadas. De modo mais específico, não é verificado desprendimento de camada nitretada nem a formação de cavacos para nenhuma das condições de tratamento. Somente é verificado o deslocamento de material para as regiões laterais em relação ao movimento da ponteira, conforme é evidenciado através dos índices 1.

Na figura 29 são mostradas as microscopias eletrônicas de varredura no aumento de 1000x para as distâncias iniciais e finais do processo de risco para as amostras tratadas a 9 Torr nas temperaturas de 750 e 1080°C.

Através dessas micrografias é possível visualizar claramente a diminuição da profundidade penetrada para a amostra tratada a 1080°C em relação à outra amostra. Tal fato, como já analisado anteriormente, é dado em função do aumento da espessura de camada nitretada para essa condição de tratamento.

Com relação à aderência da camada nitretada para a temperatura de tratamento de 1080°C, verifica-se que ao se evoluir com a penetração do indentador nas amostras não houve deslocamento de material.

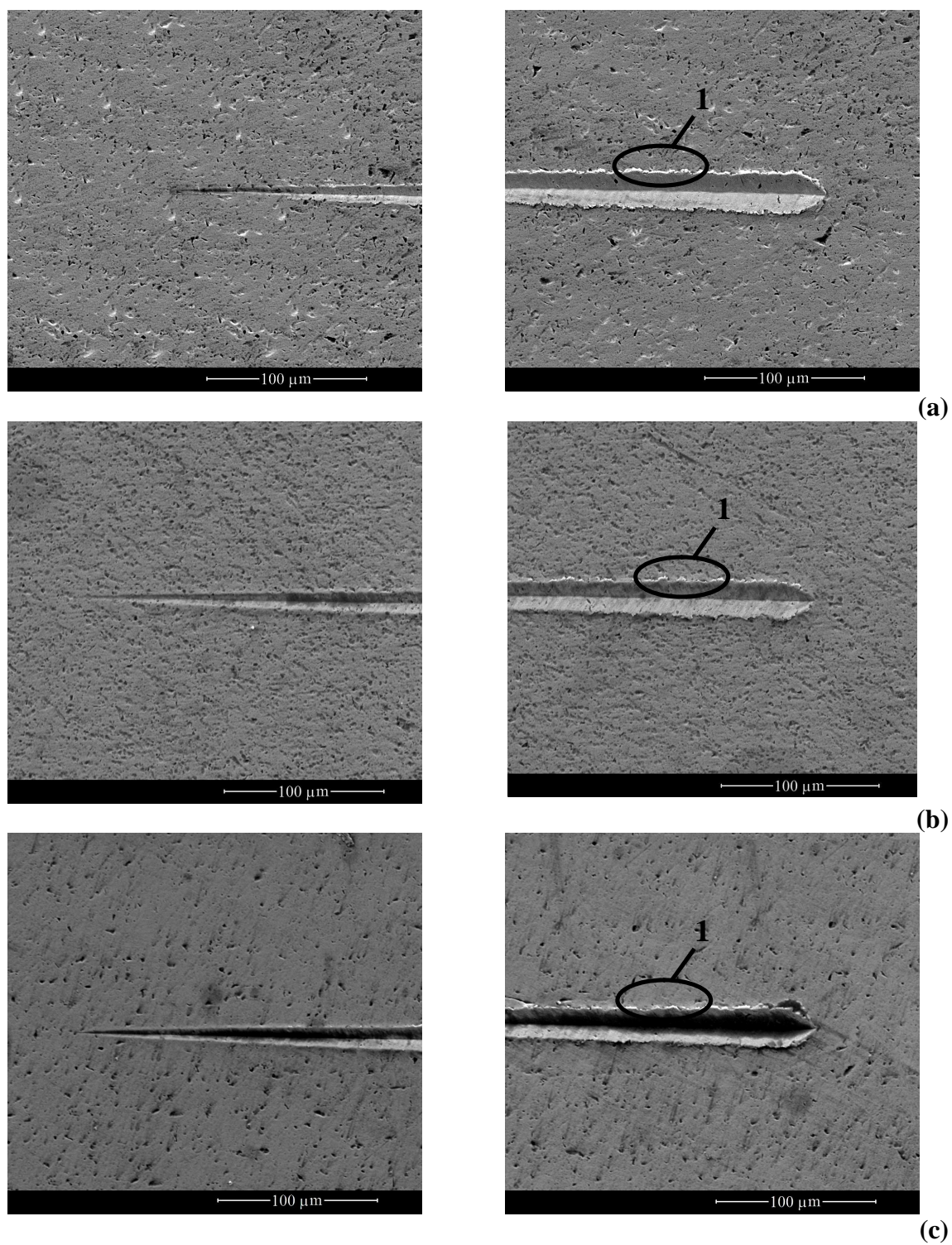


FIGURA 28 Distâncias iniciais e finais do processo de risco para as amostra tratadas a 750°C nas pressões de: a) 3; b) 6 e c) 9 Torr.

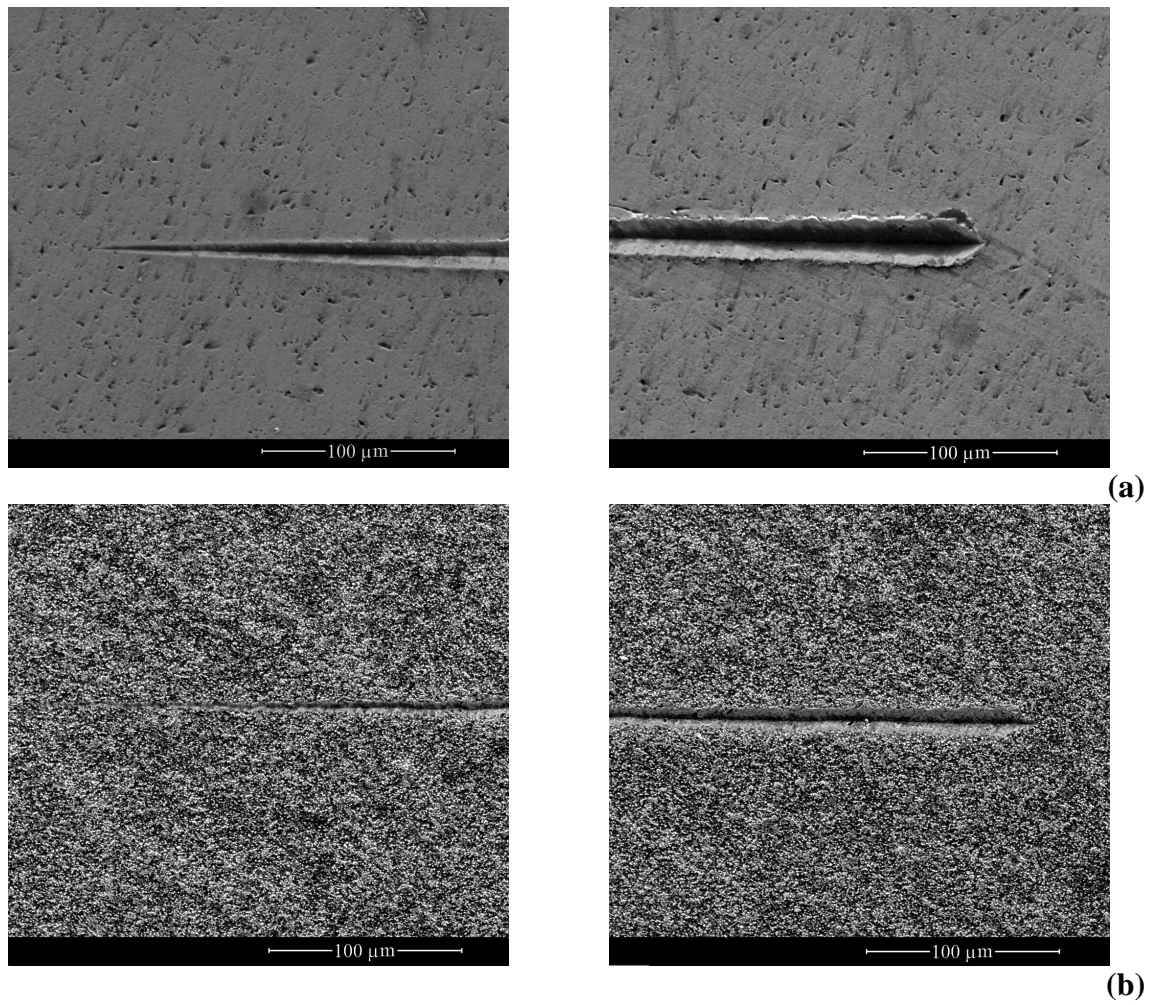


FIGURA 29 Distâncias iniciais e finais dos processos de risco para os corpos de prova tratados a 9 Torr nas temperaturas de: a) 750 e b) 1080°C.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo comprovou a viabilidade de se utilizar a técnica de processamento de materiais por plasma na realização de tratamentos de nitretação de amostras de nióbio.

Para as condições estudadas verificou-se que o parâmetro temperatura desempenha um papel fundamental na evolução das diversas propriedades estudadas.

Com relação à morfologia superficial dos corpos de prova, constatou-se que à medida que se eleva a temperatura de tratamento, a rugosidade superficial das amostras é aumentada. Tal característica é dada em função da intensificação do mecanismo de “sputtering” e redeposição dos átomos metálicos nas superfícies das amostras nitretadas.

O parâmetro temperatura também influencia na formação de novas fases nas amostras. Verificou-se já para a temperatura de tratamento de 250°C o início da formação do nitreto estável ϵ -NbN de estrutura hexagonal. Para os tratamentos conduzidos até a temperatura de 750°C obteve-se na superfície das amostras uma mescla das fases Nb metálico, ϵ -NbN e β -Nb₂N. Para as temperaturas de tratamento de 915 e 1080°C obteve-se, além das fases acima citadas, a fase óxida NbO.

Ressalta-se, para a faixa de temperatura estudada de 250 a 1080°C, que a elevação da temperatura de tratamento atuou também de modo a intensificar e multiplicar os picos de difração para as fases de nitretos obtidos, o que confirma a evolução do processo de nitretação mais intenso com o crescimento da temperatura.

Com relação às camadas nitretadas para as diversas amostras, verificou-se através dos perfis de nanodureza que a elevação da temperatura de tratamento proporciona um aumento das suas espessuras. Assim, obteve-se para o corpo de prova tratado a 1080°C a

maior espessura de camada nitretada, da ordem de 2000 nm, o que está de acordo com processos difusivos ou termicamente ativado.

Quanto à influência da temperatura no aspecto dos perfis de nanodureza verificou-se, para temperaturas de tratamento de até 500°C, que os perfis de nanodureza e as durezas superficiais das amostras tratadas assemelham-se ao perfil e às durezas da amostra não tratada. Ou seja, para essas condições de tratamento as quantidades de nitretos formados e as espessuras de camada nitretadas foram muito pequenas.

Para as temperaturas de tratamento de 750 e 915°C verificou-se uma acentuada elevação da dureza superficial das amostras e o desenvolvimento de um perfil de dureza ao longo da seção transversal dos corpos de prova. Os valores de dureza máximos encontrados para esses tratamentos foram de aproximadamente 21 GPa.

Para a condição de tratamento a 1080°C foi verificado valores de nanodureza muito pequenas para os primeiros pontos de avaliação a partir da superfície da amostra. Isso deve-se a dificuldades de medição da nanodureza em função da elevada rugosidade superficial decorrente da formação de nitretos na superfície tratada.

Com relação às análises de resistência ao risco, verificou-se que para temperaturas de tratamento de até 750°C não há alterações consideráveis de aumento de resistência em relação à condição não tratada. Isso em função da pequena espessura de camada nitretada.

Ao se elevar a temperatura de tratamento para temperaturas a partir de 915°C foram verificados melhores resultados de resistência ao risco. Isso em função de que a elevação da temperatura do tratamento promove a formação de uma camada nitretada mais espessa, obtendo-se os melhores resultados para a temperatura de 1080°C.

Com relação à aderência das camadas nitretadas, não se verificou a ocorrência de deslocamentos para nenhuma das condições estudadas.

Por fim, com relação à variação da pressão de tratamento, esta apresentou pequena influência nos resultados obtidos.

7 REFERÊNCIAS

ALVES Jr., **Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**, Ed. UFRN, Natal, 2001.

ALVES Jr., C.; DA SILVA, E. F.; MARTINELLI, A. E. **Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers**. In: Surface and Coating Technology, 2001. Disponível em: <www.elsevier.com>

ANGELKORT, C.; LEWALTER, H.; WARBICHLER, P.; HOFER, F.; BOCK, W.; KOLBESEN, B.O. **Formation of niobium nitride by rapid thermal processing**. In: Spectrochimica Acta Part A, 2001. Disponível em: <www.elsevier.com>

ASM International Handbook Committee, **ASM Handbook**, 10th ed, v.2-4, 1990.

ASSIS, M. P. Q.; HOGAN, F.; MICCOLI, W. R. V.; PAREDES, R. S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. E BRUNATTO, S. F. **NITRETAÇÃO: Estudo Comparativo Envolvendo as Técnicas Líquida, Gasosa e Por Plasma**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 15, 2004, Curitiba. **Anais do XV COBEQ**. Curitiba - 2004.

BENKAHOUL, M; MARTINES, E; KARIMI, A; SANJINÉS, R; LEVY, F. **Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films**. In: Surface and Coatings Technology. v 180-181, p 178-183, 2004. Disponível em: <www.elsevier.com>

BERGER, R.; LENGAUER, W.; ETTMAYER, P. **The Nb₄N_{3±x} -> NbN_{1-x} phase transition**. In: Journal of Alloy and Compound, 1997. Disponível em: <www.elsevier.com>

BINDER, C. **Avaliação do desempenho de componentes de ferro sinterizado nitretados por plasma em reator de escala industrial**. Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – 2006.

BORCZ, C.; OLIVEIRA, R. M. E BRUNATTO, S. F. **Influência da Temperatura na Evolução do Processo de Oxidação do Níbio em Atmosfera Ambiente**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais do XVI CBECIMAT**. Porto Alegre, 2004.

BOUGDIRA, J.; HENRION, G.; FABRI, M. **Effects of Hydrogen on Iron Nitriding in a Pulsed Plasma**. In: Journal of Physics D: Applied Physics, v.24. 1991. Disponível em: <www.elsevier.com>

BRANÍCIO, P. S. **Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB_2 : Uma Abordagem Didática**. Revista Brasileira de Ensino de Física. 2001.

BRUNATTO, S. F. **Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco (DECO)**. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – 2000.

BRUNATTO, S. F. **Nitreção por Plasma de Ferro Sinterizado**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – 1993.

BUSCAGLIA, V.; MARTINELLI, A.; MUSENICH, R.; MAYR, W.; LENGAUER, W. **High-temperature nitridation of Nb–Ti alloys in nitrogen**. In: Journal of Alloys and Compounds, 1999. Disponível em: <www.elsevier.com>

CALLEJAS, R. L.; FLORES, H. M.; CASTRO, A. E. M.; ALVARADO, R. V.; CABRERA, A. M.; EGUILUZ, R. P.; BAROCIO, S. R.; BENEITEZ, DE LA P. **Nitriding of 6061T6 aluminium by plasma immersion ion implantation at low energy**. In: Progress in Organic Coatings, 2009. Disponível em: <www.elsevier.com>

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, 4 ed, 1997.

CASTELLANN. G. **Fundamentos de Físico Química**. v 8, Ed Atica, p 120 – 186, 1985

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. 2010. Disponível em: <www.cbmm.com.br>

CHAKRABORTY, S.; EL-RAGHY, T. AND BARSOUM, M. W. **Oxidation of Hf_2SnC and Nb_2SnC in Air in the 400–600°C Temperature Range**. In: Oxidation of Metals, vol. 59, 2003. Disponível em: <www.elsevier.com>

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York, John Wiley & Sons, 1980

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. Associação Brasileira de Metais. 6º ed. 1987.

CHU, C. L.; WU, S. K. **Ion nitriding of titanium aluminides with 25-53 at.% Al I: Nitriding parameters and microstructure characterization.** In: Surface and Coatings Technology, 1996. Disponível em: <www.elsevier.com>

CHYOU, S. D., SHIH, H.C. **Structure and Electrochemical Properties of Plasmanitrided Low Alloy Steel.** In: Material Science and Engineering, 1990. Disponível em: <www.elsevier.com>

DISTEFANO, J. R.; CHITWOOD, L. D. **Oxidation and its effects on the mechanical properties of Nb-1Zr.** In: Journal of Nuclear Materials. Vol. 295, p. 42-49, 2001. Disponível em: <www.elsevier.com>

DUGDALE, R. A. **Glow Discharge Material Processing.** London, Mills & Boon, 1971. 62p.

ENGEL, A. **Ionized Gases.** 2nd ed., New York, USA, American institute of Physics, 325p., 1965 (1994). Ebook visualizado em: <http://books.google.com.br>

FANCHIN, F; RODRIGUES, J. A.; E CASTELETTI L.C. **Nitretação Por Plasma Pulsado de Aço do Tipo SAE 1011: Caracterização da Camada Nitretada.** In: Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, volume 19, nº 2, ano 2000. Disponível em: <www.elsevier.com>

FARIAS E. E. **Estudo do Plasma produzido por descarga elétrica no limiar da transição Townsend – glow.** Dissertação de mestrado, Instituto de Física – UFF – Niterói – RJ – 2006.

FOERSTER, C.E.; ASSMANN, A.; SILVA, S. L. R. DA; NASCIMENTO, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; GUIMARÃES, J. L.; CHINELATTO, A. L. **AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties.** In: Surface & Coatings Technology, 2010. Disponível em: <www.elsevier.com>

FONTALVO, G. A.; TERZIYSKA, V.; MITTERER, M. **High-temperature tribological behaviour of sputtered NbN_x thin films.** In: Surface & Coatings Technology, 2007). Disponível em: <www.elsevier.com>

FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento de Sistemas Modificado Triodo Magnetron-Sputtering.** Tese de Doutorado, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, agosto de 1997.

FOUNTAIN, R. W.; MCKINSEY, C. R.: **Physical and Mechanical Properties of Columbium and Tantalum and Their Alloys**, Columbium and Tantalum, ed. Frank T. Sisco e Edward Epremian, John Wiley & Sons, p. 247, 1963.

GANIN, A. Y.; KIENLE, L.; VAJENINE, G. V. **Synthesis and characterization of hexagonal molybdenum nitrides**. In: Journal of Solid State Chemistry, 2006. Disponível em: <www.elsevier.com>

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C.; CHANG, W: **Niobium and niobium alloys in corrosive applications**. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, Niobium Science and Technology, Orlando, Florida, USA, 2001

GREDELJ, S.; GERSON, A. R.; KUMAR, S.; CAVALLARO, G. P. **Inductively Coupled Plasma Nitriding of Aluminium**. In: Applied Surface Science, 2002a. Disponível em: <www.elsevier.com>

GREDELJ, S.; GERSON, A. R.; KUMAR, S.; MCINTYRE, N. S. **Plasma nitriding and in situ characterization of aluminium**. In: Applied Surface Science, 2002b. Disponível em: <www.elsevier.com>

HAN, Z.; HU, X.; TIAN, J.; LI, J.; MINGYUAN, G. **Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties**. In: Surface and Coatings Technology, 2004. Disponível em: <www.elsevier.com>

HOWATSON, A.M. **Descargas Eléctricas en Gases**. Madrid, Urmo. 1965.

ITAL, T. C.; **Processo de Enriquecimento de Nitrogênio e Seu Efeito Na Microestrutura E Dureza do Aço Inoxidável 15-5 Ph**. Dissertação de mestrado, UTFPR, Curitiba – PR – Brasil – 2008.

JARDIM, D., **Estudo da Obtenção de NbN por Moagem Reativa**. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba – PR – Brasil – 2007.

JAUBERTEAU, I.; JAUBERTEAU, J.L.; SEMERIA, M.N.; LARRE, A.; PIAGUET, J.; AUBRETON, J. **Plasma nitriding of thin molybdenum layers at low temperature**. In: Surface and Coatings Technology, 1999. Disponível em: <www.elsevier.com>

JAUBERTEAU, I.; JAUBERTEAU, J.L.; GOUDEAU, P.; SOULESTIN, B.; MARTEAU, M.; CAHOREAU, M.; AUBRETON, J. **Investigations on a nitriding process of thin molybdenum films exposed to (Ar-N₂-H₂) expanding microwave plasma.** In: Surface and Coatings Technology, 2008. Disponível em: <www.elsevier.com>

JOGUET, M.; LENGAUER, W.; BOHN, M.; BAUER, J. **High-temperature reactive phase formation in the Nb-N system.** In: Journal of Alloys and Compounds, 1998. Disponível em: <www.elsevier.com>

JONES, C. K.; MARTIN, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. **Ion Nitriding, Heat Treatment'73**, London, The Metal Society, p. 71-79, 1975.

KOFSTAD, P. **High Temperature Oxidation of Metals**, Wiley, 1966.

LENGAUER, W.; BOHN, M.; WOLLEIN, B.; LISAK, K. **Phase Reactions In The Nb±N System Below 1400°C.** In: Acta mater, 2000. Disponível em: <www.elsevier.com>

LEYLAND A.; FANCEY, K. S.; MATTHEWS A. **Enhanced plasma nitriding at low pressure: A comparative study of d.c. and r.f. techniques.** In: Surface and Coatings technology. v. 41. pp. 295-304, 1990. Disponível em: <www.elsevier.com>

LIANG, W. **Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding.** In: Applied Surface Science, p. 308-314, 2003. Disponível em: <www.elsevier.com>

LOURENÇO, J. M.; **Evolução Microestrutural de Ferro Puro e Ligas Ferrosas Sinterizadas por Plasma.** Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis – Brasil – 2004.

MÄNDL, S.; MANOVA, D.; GERLACH, J.W.; ASSMANN, W.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. **High temperature nitrogen plasma immersion ion implantation into molybdenum.** In: Surface and Coatings Technology, 2004. Disponível em: <www.elsevier.com>

MANFRINATO, M. D.; **Influência da Nitretação a Plasma no Comportamento em Fadiga dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 304 e 316.** Dissertação de mestrado, USP, São Paulo – SP – Brasil – 2006.

MARCHIORI, R. **Análise da resistência à corrosão de ferro puro enriquecido superficialmente com Cr, Ni ou Ti depositados durante a sinterização por plasma.** Dissertação de Mestrado. UFSC - Florianópolis – SC – Brasil – 2004.

MARINHO, R. R.; PIANA, L. A. e STROHAECKER, T. R. **Aplicação de Nitretação a Plasma em Aço Inoxidável 14-4PH**. 6° COTEQ – Conferência de Tecnologia de Equipamentos e 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão – Salvador – Bahia – 2002.

MASON R. S.; ALLOTT, R. M. **Theory of Cathodic Bombardement in a Glow Discharge by Fast Neutrals**. In: J. Phys. D: Appl. Phys., V. 27, p. 2372-2378, 1994. Disponível em: <www.elsevier.com>

MASON, R. S.; PICHILINGI, M. **Sputtering in a Glow Discharge Ion Source – Pressure Dependence: Theory and Experiment**. In: J. Phys. D: Appl. Phys., 1994. Disponível em: <www.elsevier.com>

MENON, E. S. K.; MENDIRATTA, M. G., DIMIDUK, D. M.: **Oxidation behavior of complex niobium based alloys**. In: Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, Niobium Science and Technology, Orlando, Florida, USA, 2001.

MISHRA, S. C.; NAYAK, B.B.; MOHANTY, B.C.; MILLS, B. **Surface Nitriding of Titanium in Arc Plasma**. In: Journal of Materials Processing Technology, 2003. Disponível em: <www.elsevier.com>

MORADSHAHI, M.; TAVAKOLI, T.; AMIRI, S.; SHAYEGANMEHR, S. R. **Plasma nitriding of Al alloys by DC glow discharge**. In: Surface and Coatings Technology, 2006. Disponível em: <www.elsevier.com>

OSSNAGEL, S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasma processing technology - Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions**. New Jersey, Noyes, 1989. 523p.

PASSIER, F.; WOUTERS, Y.; GALERIE, A., CAILLET, M. **Thermal Oxidation of Metallic Niobium by Water Vapor**. In: Oxidation of Metals, vol. 55, p. 153-163, 2001. Disponível em: <www.elsevier.com>

PAVANATI, H. C.; **Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Cromo em Descarga Elétrica em Regime Anormal**. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – 2005.

PIMENTEL, V. J. **Nitretação em Peças Apresentando Furos Cilíndricos Em Forno Industrial a Plasma**. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba – PR – Brasil – 2007.

POLIAKOV, V. P. **Introdução á Termodinâmica dos Materiais**. Editora UFPR. p 13-115, 2005.

REIS R. F. DOS; GARCIA T. I; MALISKA A. M; BORGES P. C. **Nitretação Por Plasma em Temperaturas Elevadas: Características da Camada Nitretada**. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

REIS R. F. DOS; MALISKA A. M; BORGES P. C. **Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: influência do tempo de tratamento**. In: Revista Matéria, v. 13, n. 2, pp. 304 – 315, 2008

RENEVIER, N.; COLLIGNON, P.; MICHEL, H.; CZERWIEC, T. **Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge**. In: Surface and Coatings Technology, 1999. Disponível em: <www.elsevier.com>

SANDU, C. S.; BENKAHOUL, M.; PARLINSKA-WOJTAN, M.; SANJINÉS, R.; LÉVY, F. **Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering**. In: Surface & Coatings Technology. 2006. Disponível em: <www.elsevier.com>

SANJINÉS, R.; BENKAHOUL, M.; SANDU, C.S.; SCHMID, P.E.; LÉVY, F. **Electronic states and physical properties of hexagonal β -Nb₂N and δ -NbN nitrides**. In: Thin Solid Films, 2006. Disponível em: <www.elsevier.com>

SEEBER, A.; **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil – 2008.

SEN, U. **Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel**. In: Thin Solid Films, 2005. Disponível em: <www.elsevier.com>

SOUZA, G. B., **Estudo de Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Titânio Nitretado por Plasma**. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba – PR – Brasil – 2001.

SOUZA, G. B.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E. **Indentation hardness of rough surfaces produced by plasma-based ion implantation processes**. In: Surface & Coatings Technology, 2010. Disponível em: <www.elsevier.com>

STOCK, H. R.; JARMS, C.; SEIDEL, F.; DÖRING, J. E. **Fundamental and applied aspects of the plasma-assisted nitriding process for aluminium and its alloys.** In: Surface and Coatings Technology, 1997. Disponível em: <www.elsevier.com>

TAMAKI, M.; TOMII, Y.; YAMAMOTO, N. **The role of hydrogen in plasma nitriding: Hydrogen behavior in the titanium nitride layer.** In: Plasmas & Ions, 2000. Disponível em: <www.elsevier.com>

TELBIZOVA, T.; CHEVOLLEAU, T.; WÖLLER, W. **Nitrogen incorporation and loss during ion nitriding of Al.** In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001. Disponível em: <www.elsevier.com>

YAN, X.Y. FRAY, D.J. **Production of Niobium Powder by Direct Electrochemical Reduction of solid Nb₂O₅ in a Eutectic CaCl₂-NaCl Melt.** In: Metallurgical and Materials Transitions B. v 33, B p 685-693, 2002. Disponível em: <www.elsevier.com>

WANG, L., LI, Y., WU, X. **Plasma Nitriding of Low Alloy Steels at Floating and Cathodic Potentials.** In: Applied Surface Science, 2008. Disponível em: <www.elsevier.com>

WANKE, C. H. **Influência da Temperatura e da Atmosfera do Plasma na Nitretação Iônica no Aço Rápido M2 Convencional e Sinterizado.** Dissertação de mestrado, UDESC. Joinville – SC – Brasil – 2003.

WEDENIG, R.; NIINIKOSKI, T. O.; BERGLUND, P.; KYYNARAINEN, J.; COSTA, L.; VALTONEN, M.; LINNA, R.; SALMI, J.; SEPPA, H.; SUNI, I. **Superconducting NbN microstrip detectors.** In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1999. Disponível em: <www.elsevier.com>

WEN-BO, W.; XU, Z.; ZHI-YONG, H.; ZHEN-XIA, W.; PING-ZE, Z. **Plasma Niobium Surface Alloying of Pure Titanium and its Oxidation at 900°C.** In: Chinese Journal of Aeronautics, 2007. Disponível em: <www.elsevier.com>

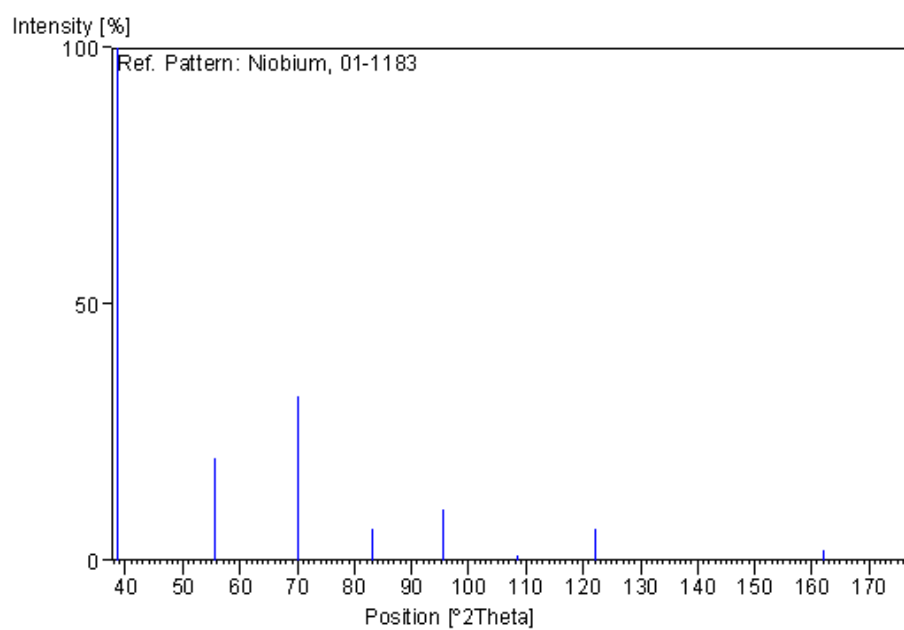
XIN-KANG, D.; TIAN-MIN, W.; CONG, W.; BU-LIANG, C.; LONG, L. **Microstructure and Optical Characterization of Magnetron Sputtered NbN Thin Films.** In: Chinese Journal of Aeronautics, 2007. Disponível em: <www.elsevier.com>

ZHITOMIRSKY, V.N.; GRIMBERG, I.; RAPOPORT, L.; TRAVITZKY, N.A.; BOXMAN, R.L.; GOLDSMITH, S.; RAIHEL, A.; LAPSKER, I.; WEISS, B.Z. **Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings.** In: Thin Solid Films, 1998. Disponível em: <www.elsevier.com>

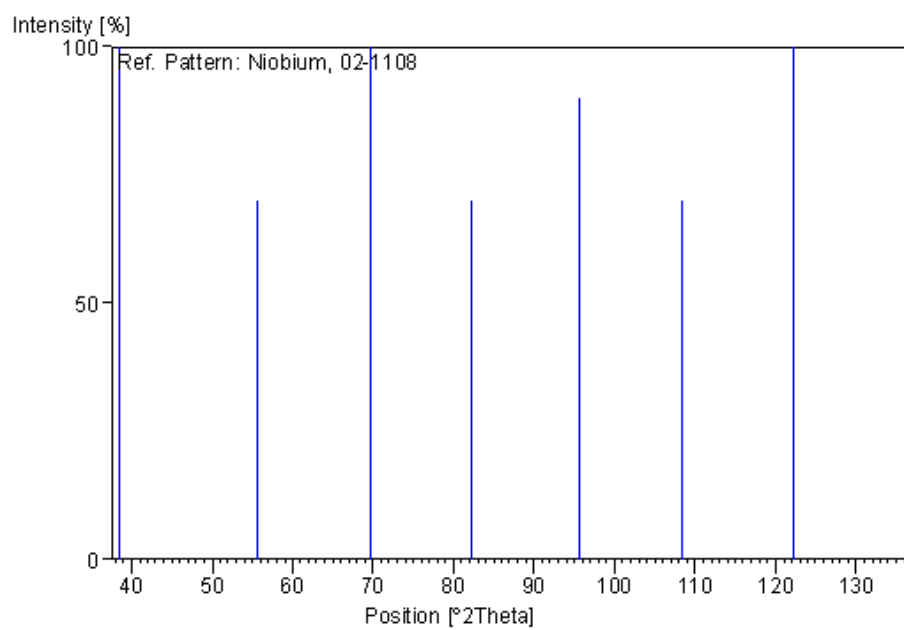
ANEXO 1

01-1183

Chemical formula: Nb
Crystal system: Cubic

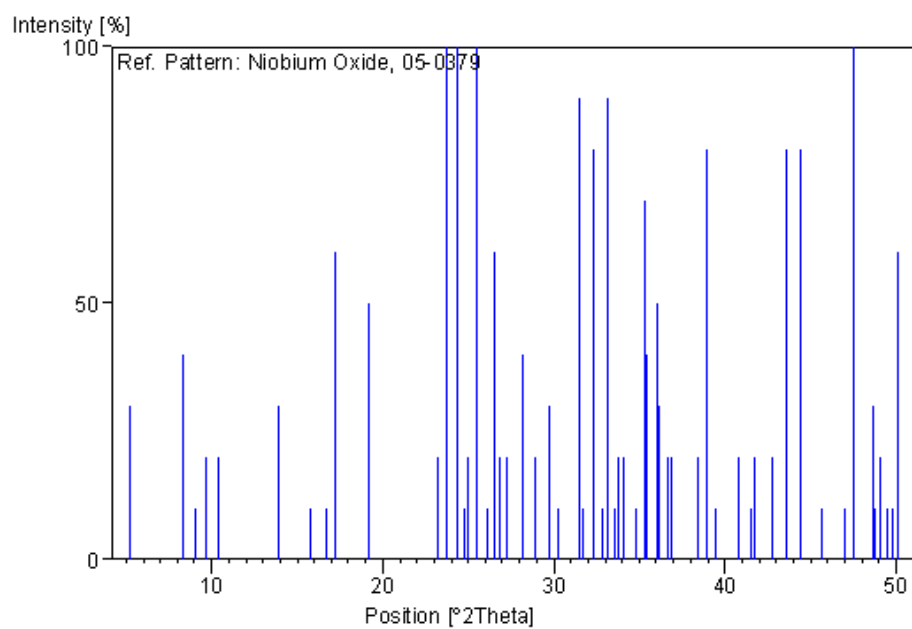
**02-1108**

Chemical formula: Nb
Crystal system: Cubic

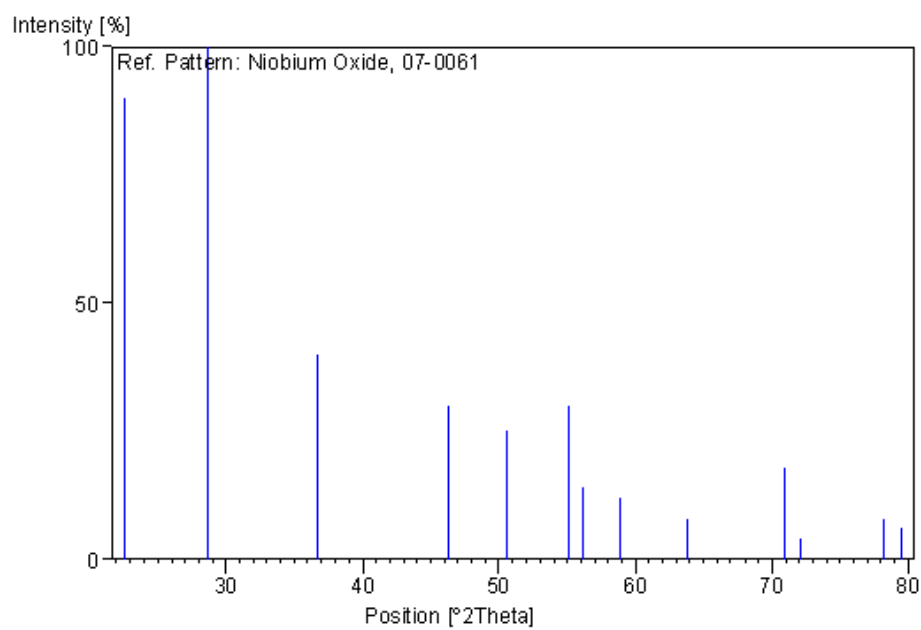


05-0379

Chemical formula: Nb_2O_5
Crystal system: Monoclinic

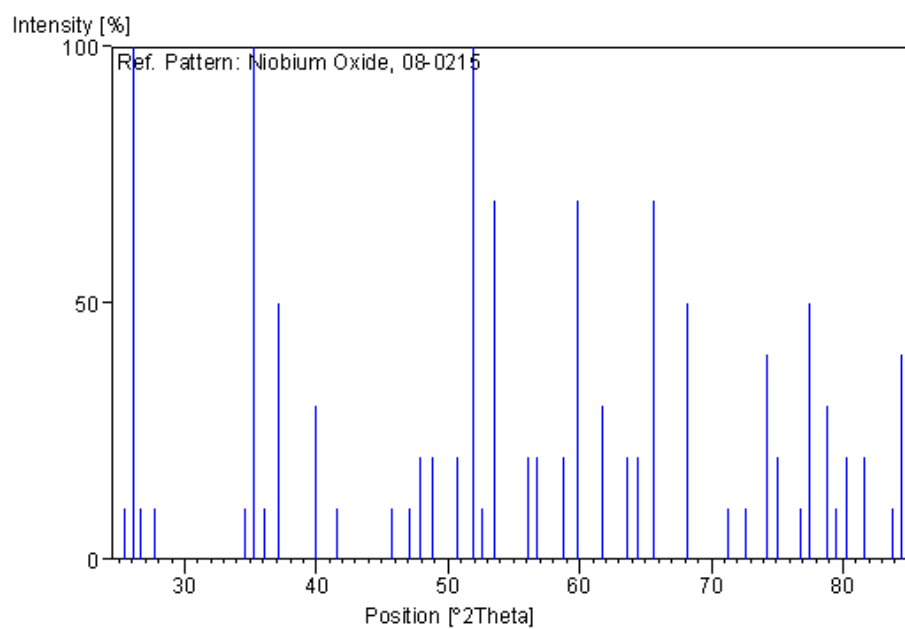
**07-0061**

Chemical formula: Nb_2O_5
Crystal system: Hexagonal

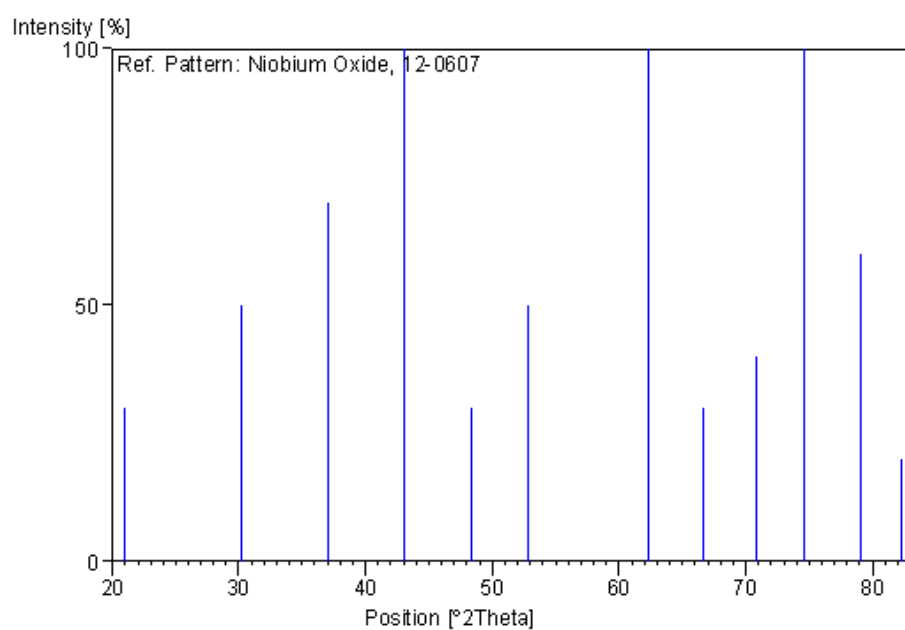


08-0215

Chemical formula: NbO_2
Crystal system: Unknown

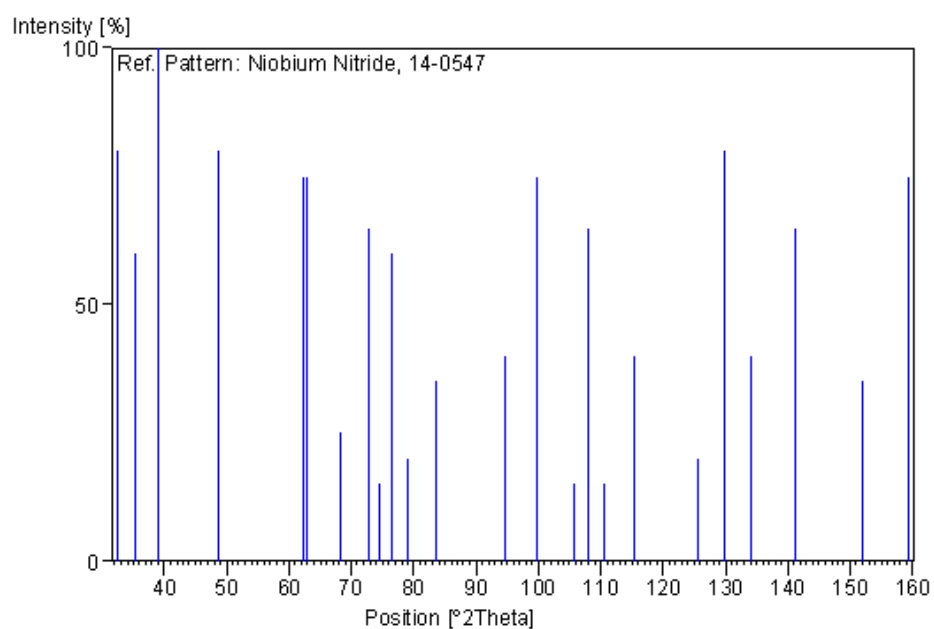
**12-0607**

Chemical formula: NbO
Crystal system: Cubic

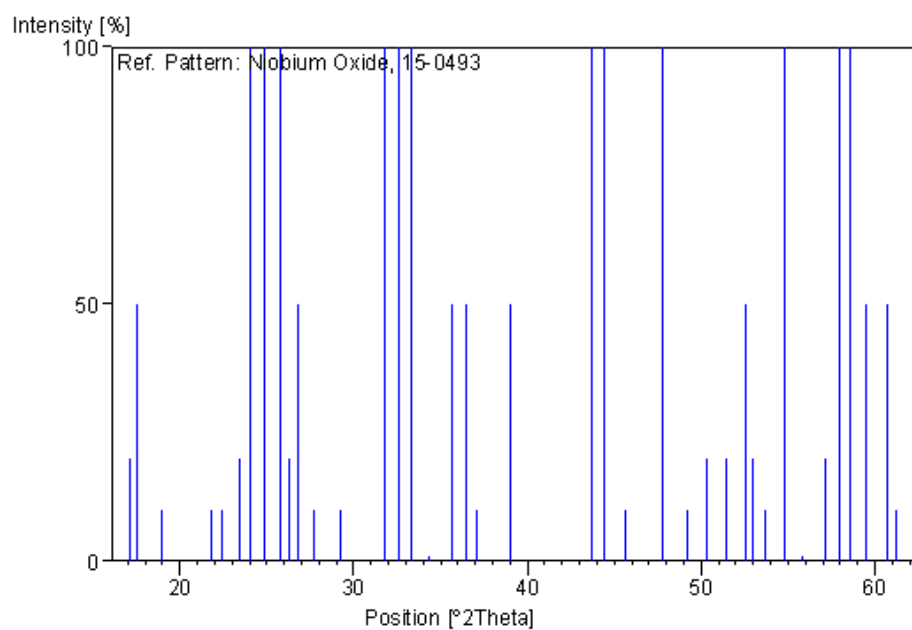


14-0547

Chemical formula: NbN
 Crystal system: Hexagonal

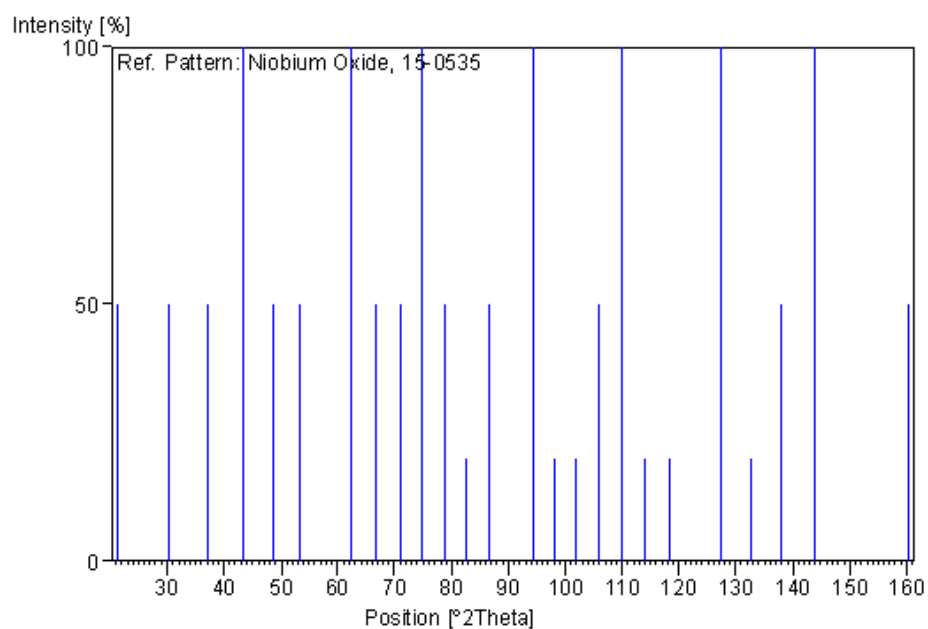
**15-0493**

Chemical formula: Nb₂O₅
 Crystal system: Unknown

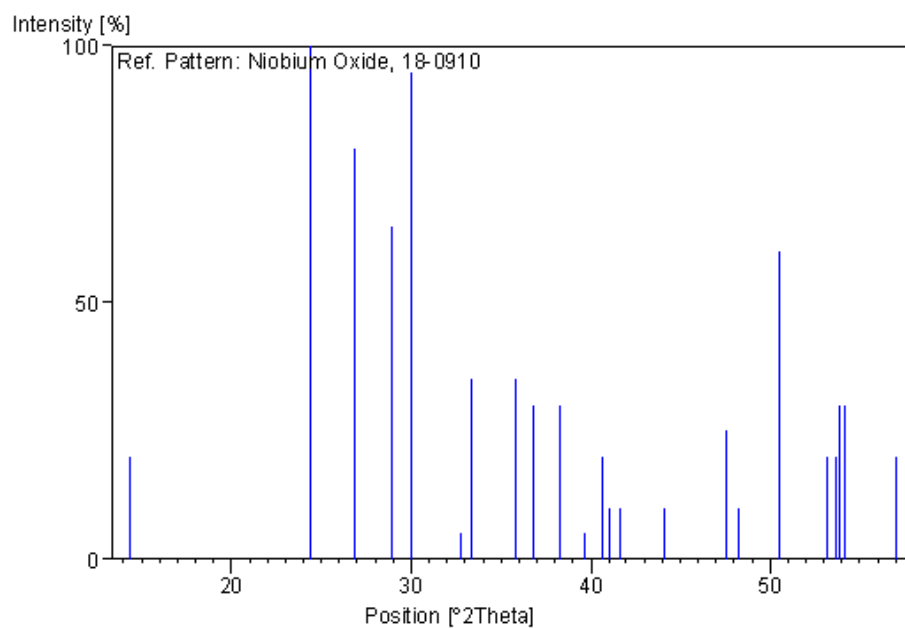


15-0535

Chemical formula: NbO
Crystal system: Cubic

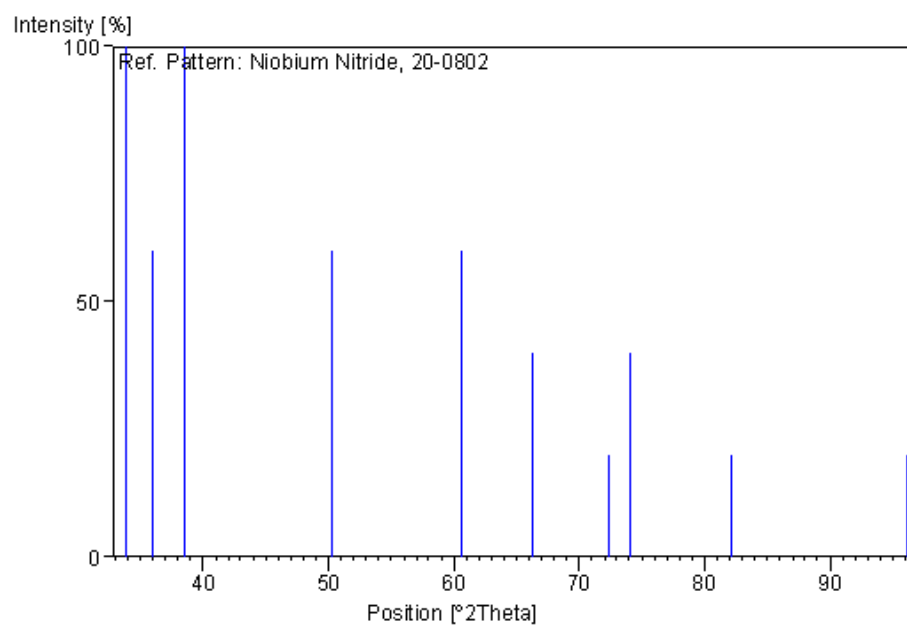
**18-0910**

Chemical formula: Nb₂O₅
Crystal system: Monoclinic

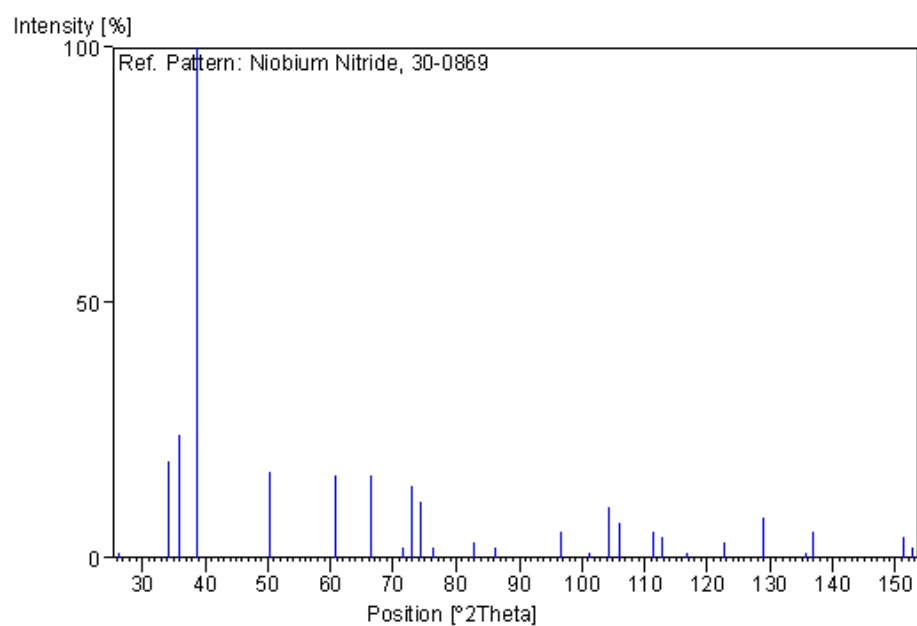


20-0802

Chemical formula: Nb_2N
Crystal system: Hexagonal

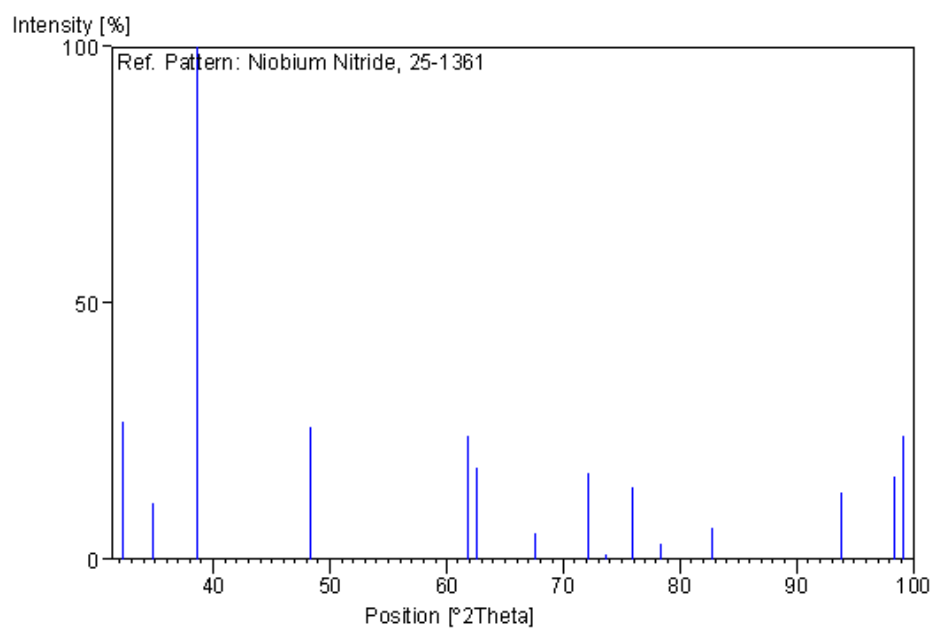
**30-0869**

Chemical formula: $\text{Nb}_{4.62}\text{N}_{2.14}$
Crystal system: Hexagonal

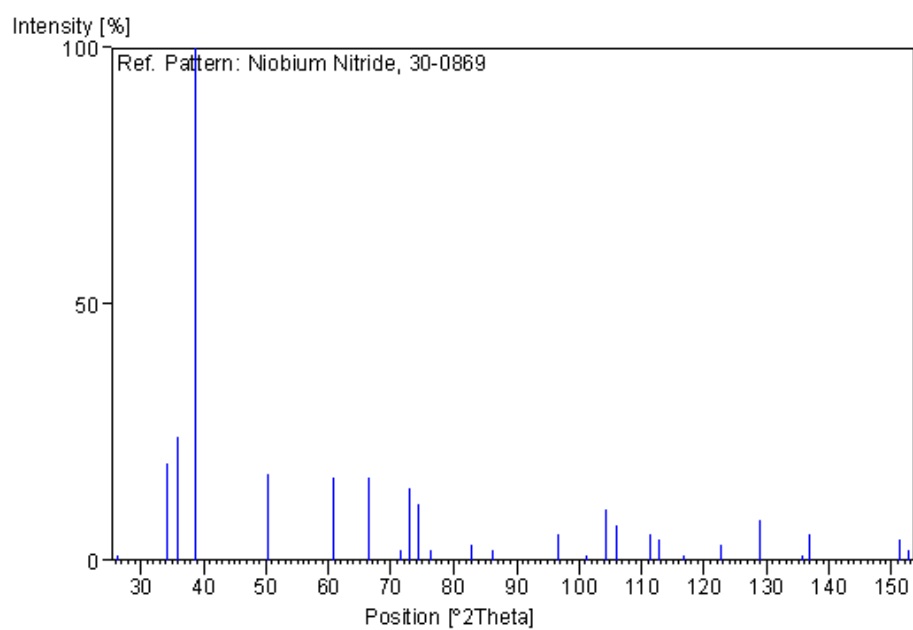


25-1361

Chemical formula: $\text{NbN}_{0.95}$
Crystal system: Hexagonal

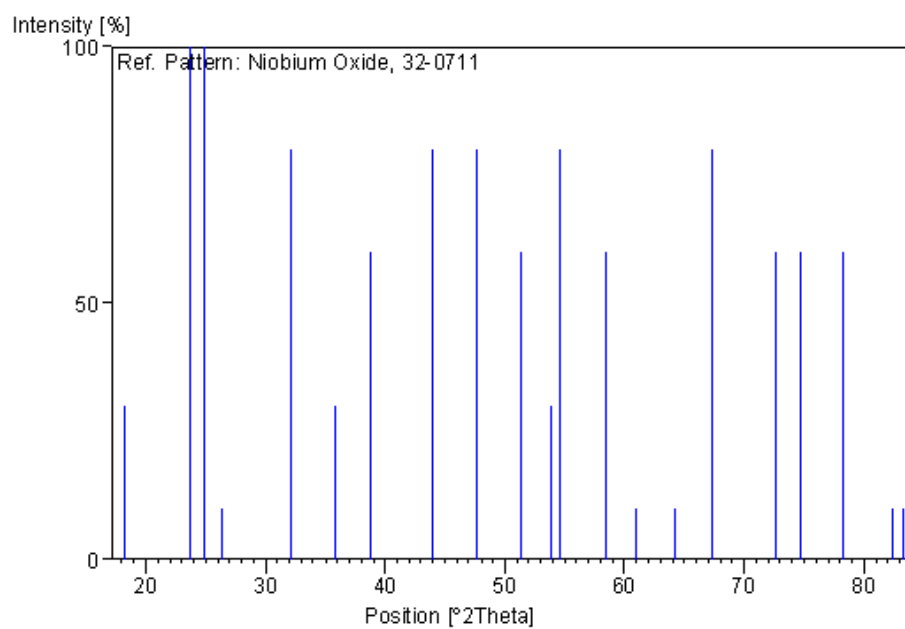
**30-0869**

Chemical formula: $\text{Nb}_{4.62}\text{N}_{2.14}$
Crystal system: Hexagonal

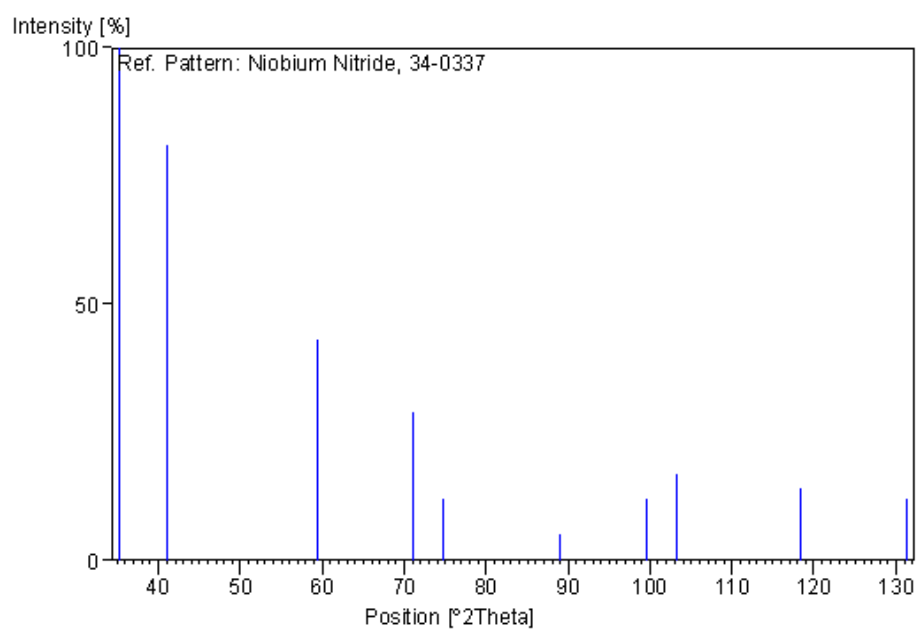


32-0711

Chemical formula: Nb_2O_5
 Crystal system: Unknown

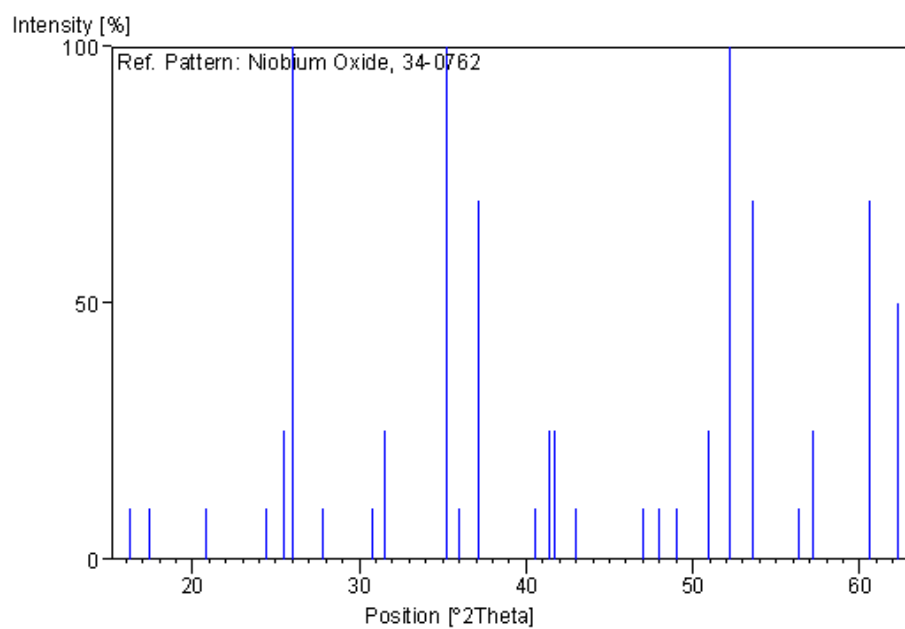
**34-0337**

Chemical formula: $\text{Nb}_4\text{N}_{3.92}$
 Crystal system: Cubic

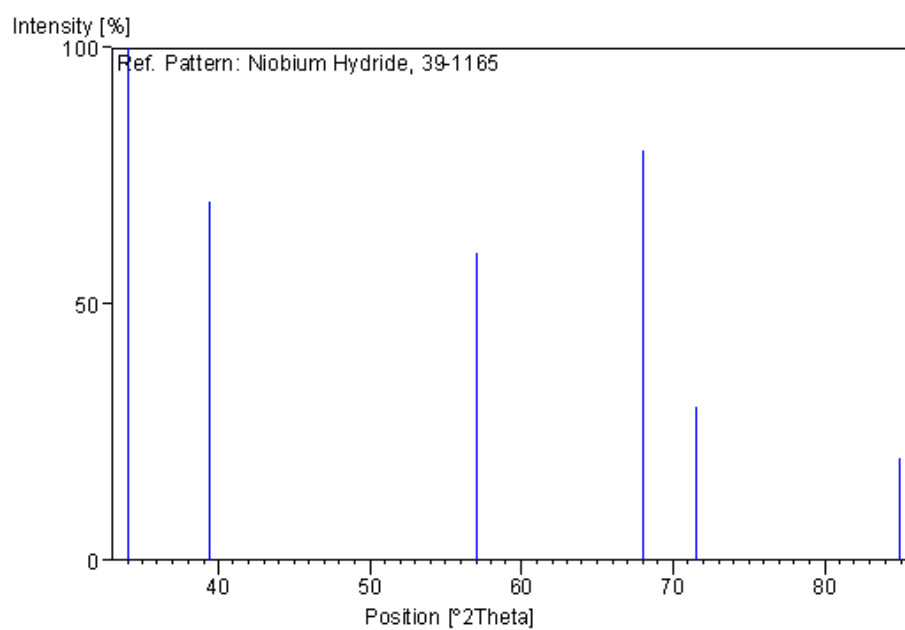


34-0762

Chemical formula: $\text{NbO}_{1.929}$
Crystal system: Tetragonal

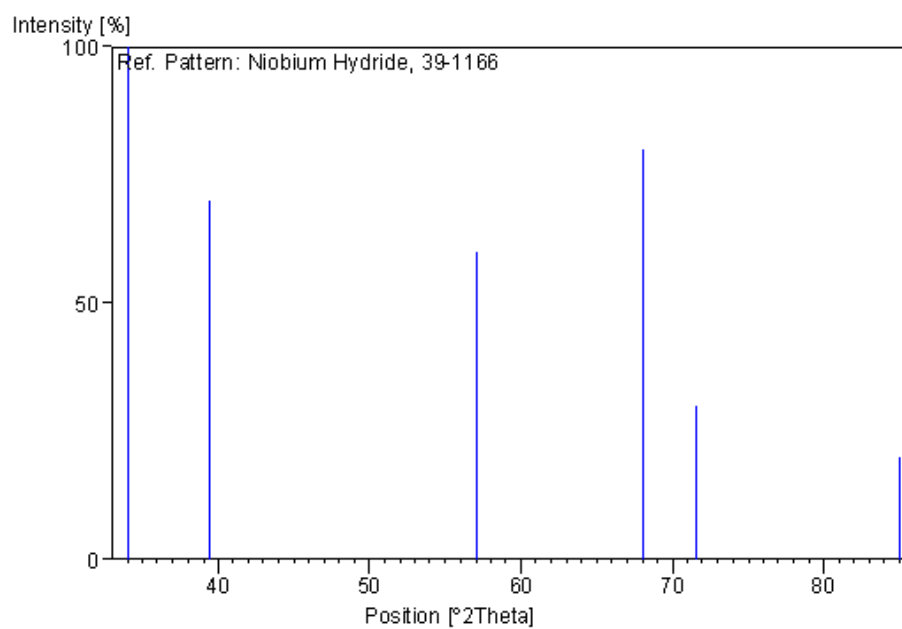
**39-1165**

Chemical formula: $\text{NbH}_{2.7}$
Crystal system: Cubic

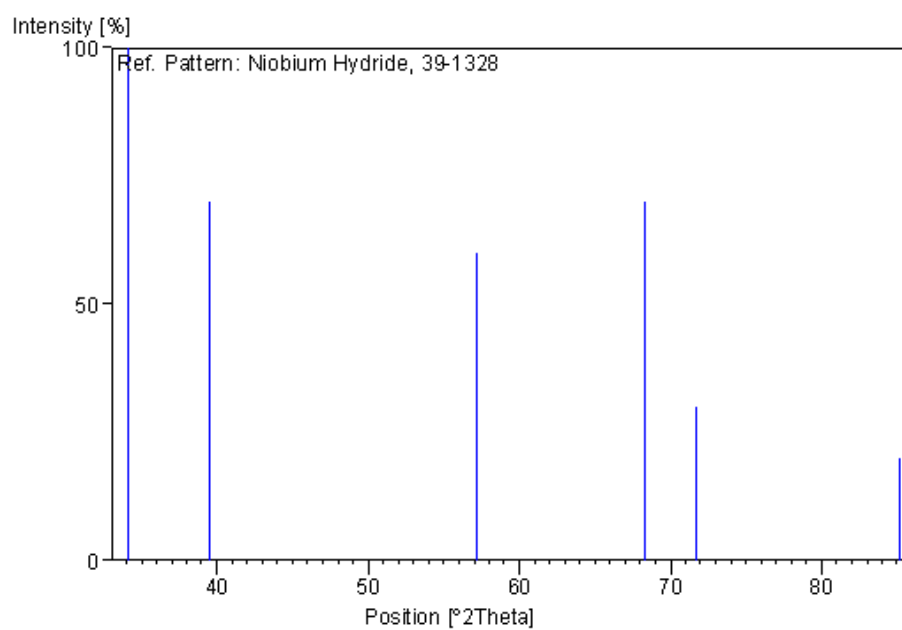


39-1166

Chemical formula: NbH_2
Crystal system: Cubic

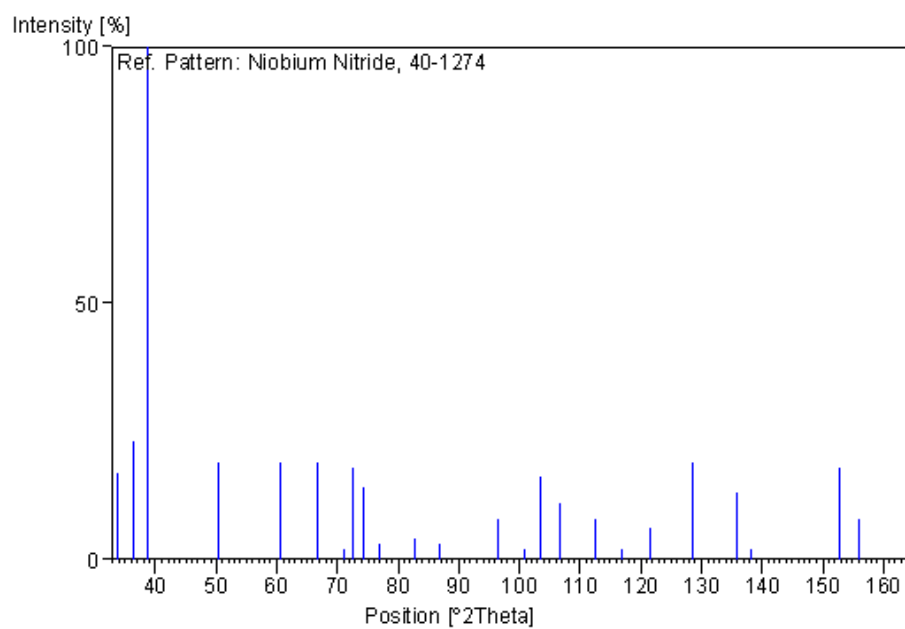
**39-1328**

Chemical formula: NbH_2
Crystal system: Cubic

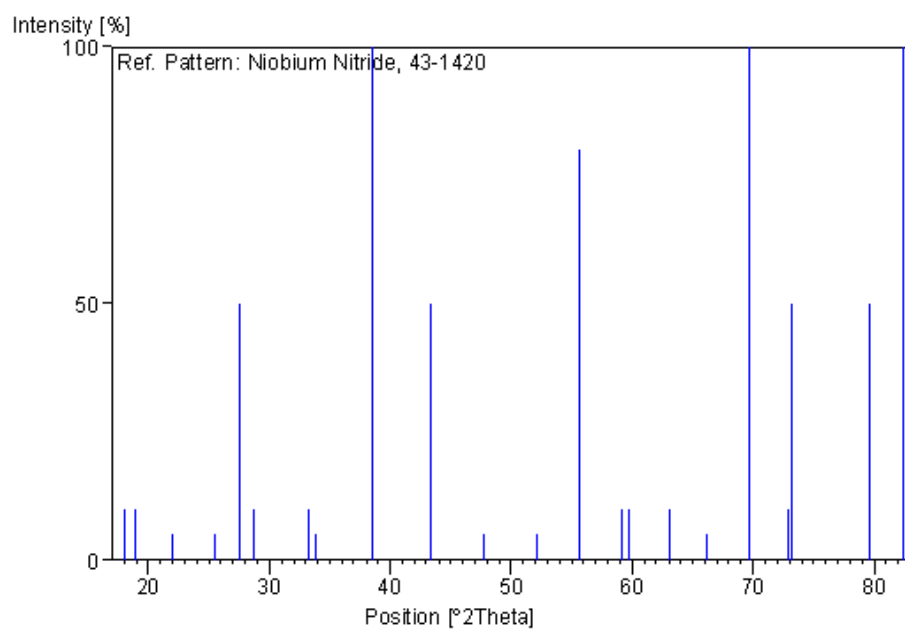


40-1274

Chemical formula: NNb_2
Crystal system: Hexagonal

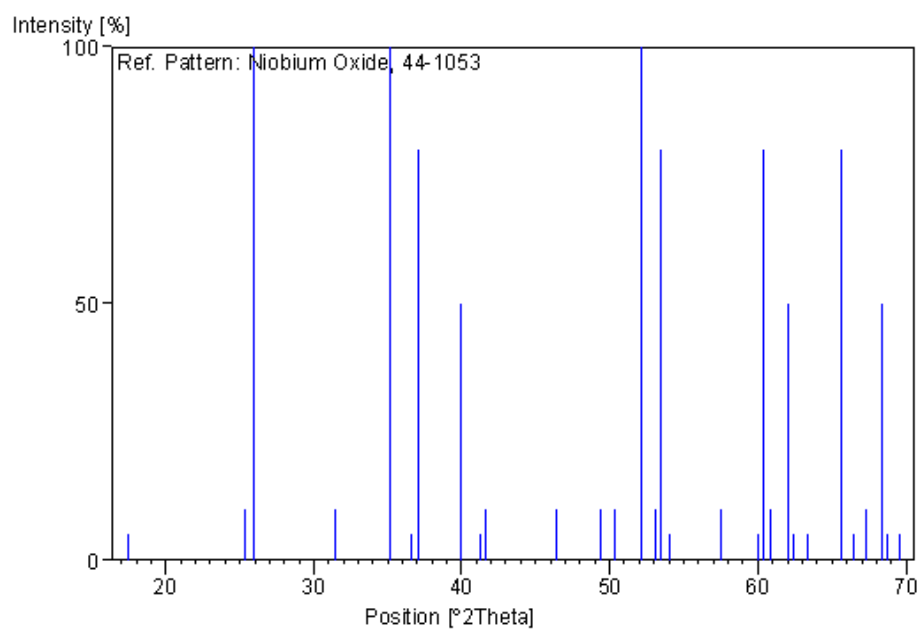
**43-1420**

Chemical formula: NbN
Crystal system: Cubic

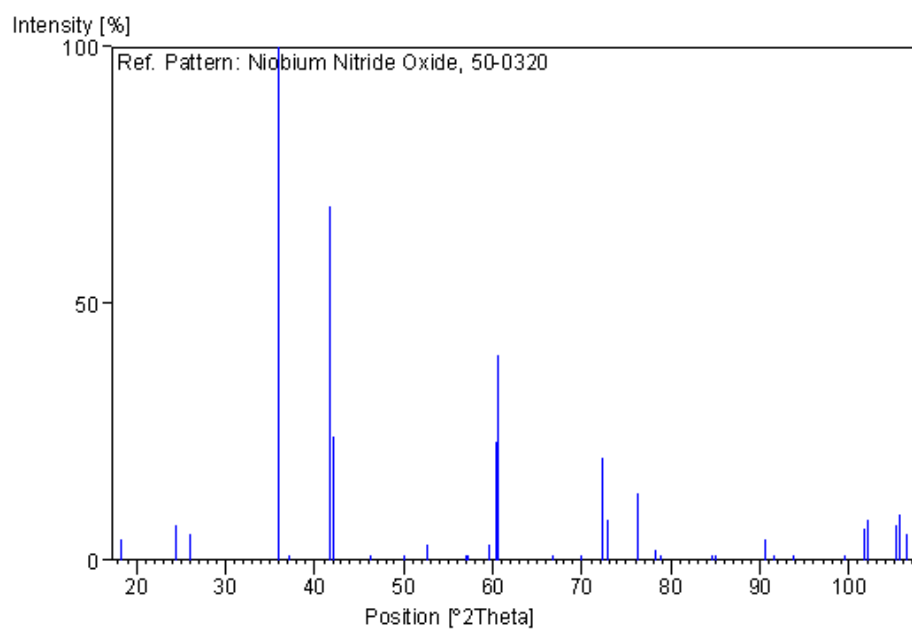


44-1053

Chemical formula: NbO_2
 Crystal system: Tetragonal

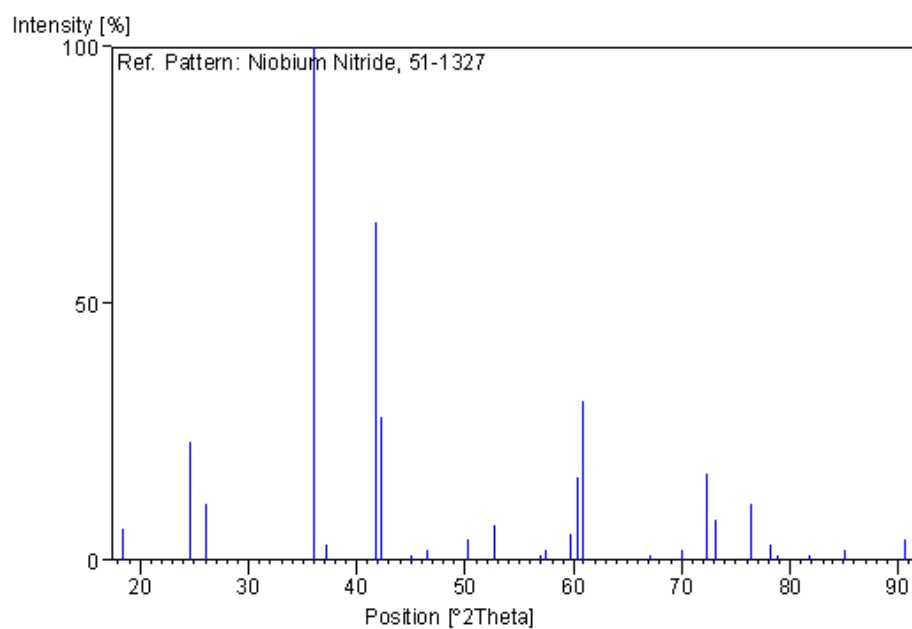
**50-0320**

Chemical formula: $\text{Nb}_{3.49}\text{N}_{4.56}\text{O}_{0.44}$
 Crystal system: Tetragonal

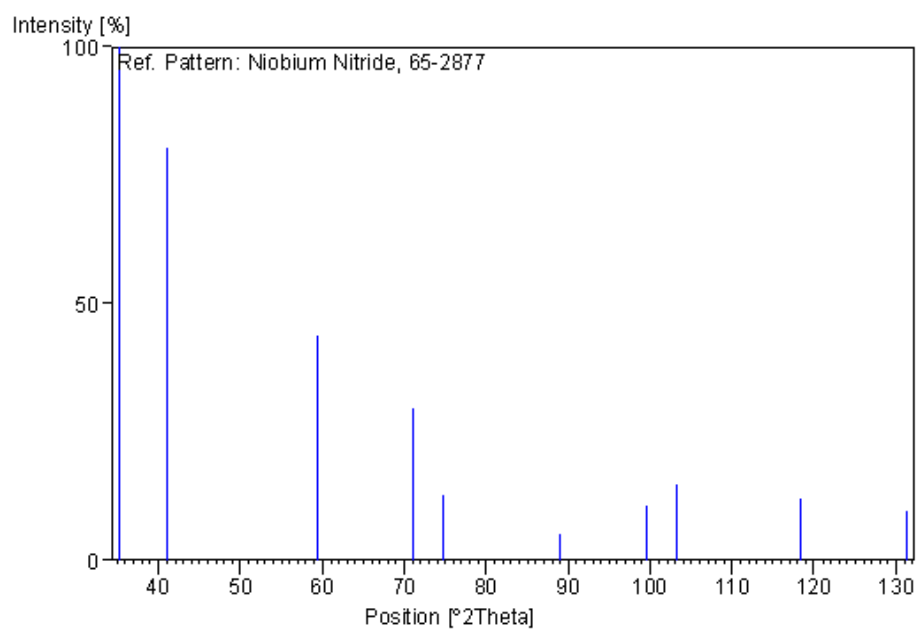


51-1327

Chemical formula: Nb_4N_5
Crystal system: Tetragonal

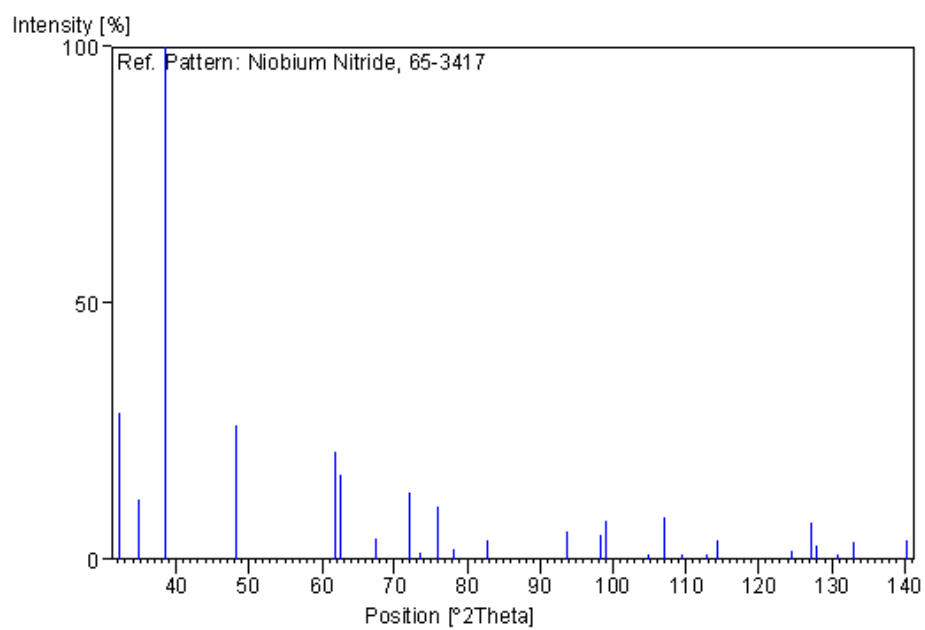
**65-2877**

Chemical formula: $\text{Nb}_4\text{N}_{3.92}$
Crystal system: Cubic

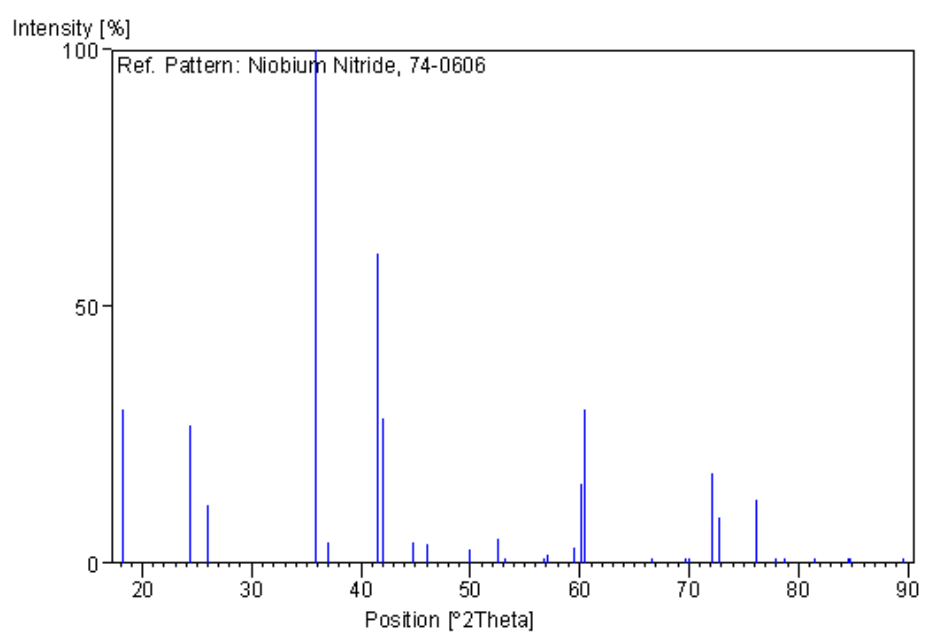


65-3417

Chemical formula: NbN
Crystal system: Hexagonal

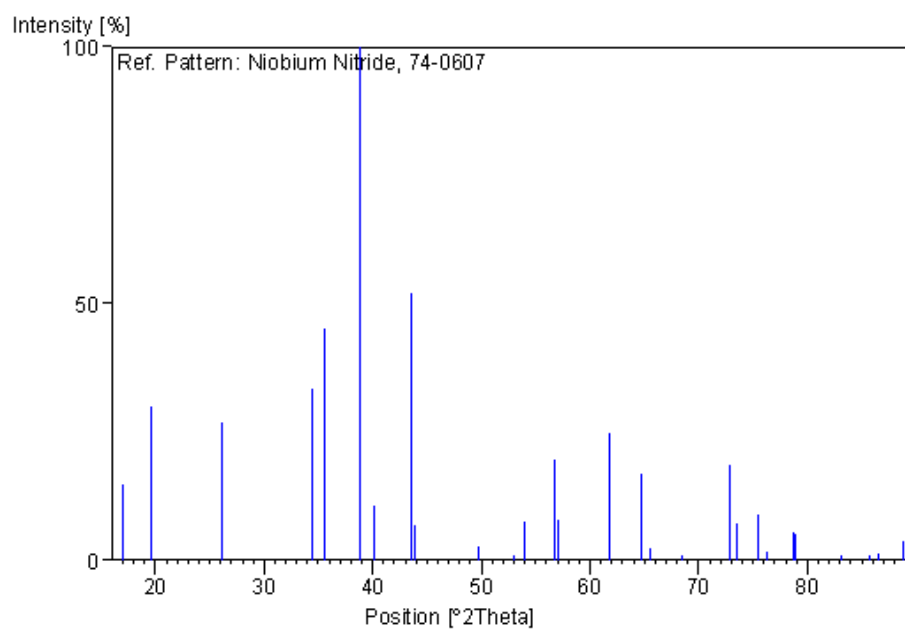
**74-0606**

Chemical formula: Nb₄N₅
Crystal system: Tetragonal

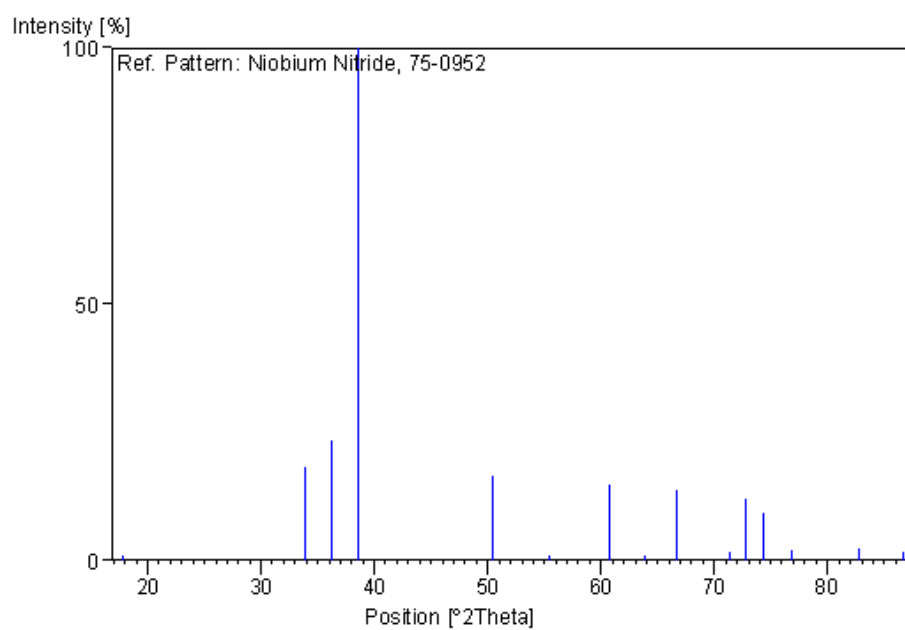


74-0607

Chemical formula: Nb_5N_6
Crystal system: Hexagonal

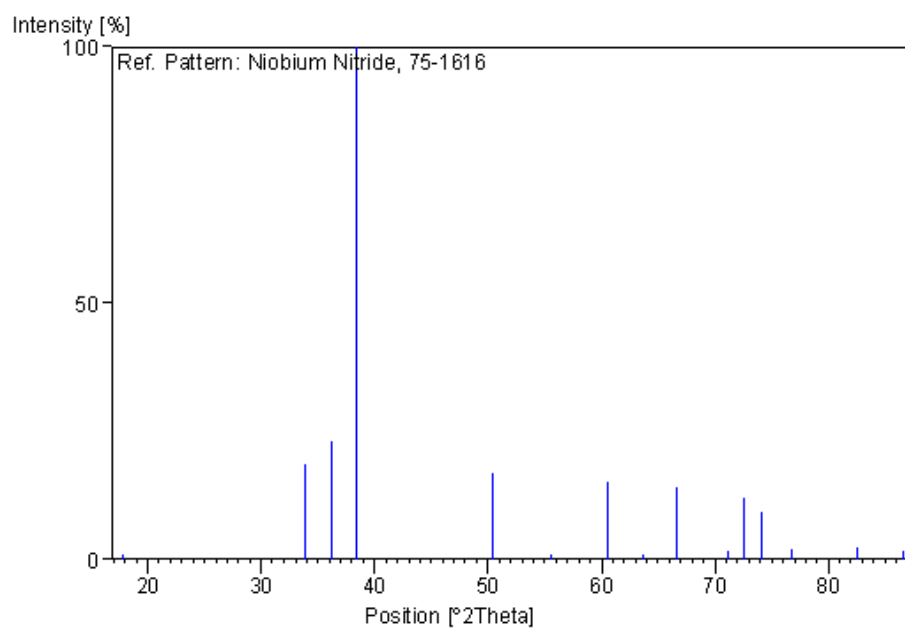
**75-0952**

Chemical formula: Nb_2N
Crystal system: Hexagonal

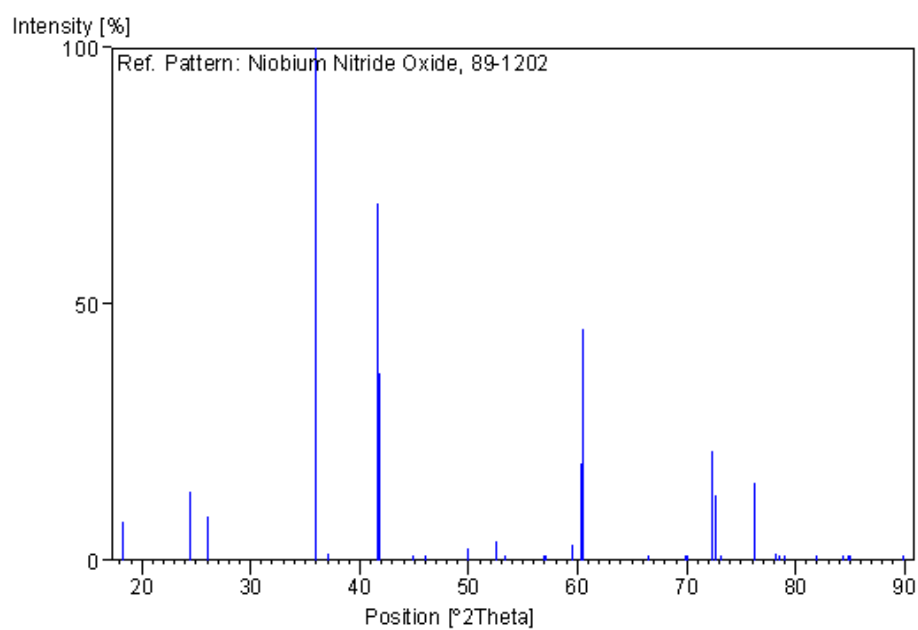


75-1616

Chemical formula: Nb_2N
Crystal system: Hexagonal

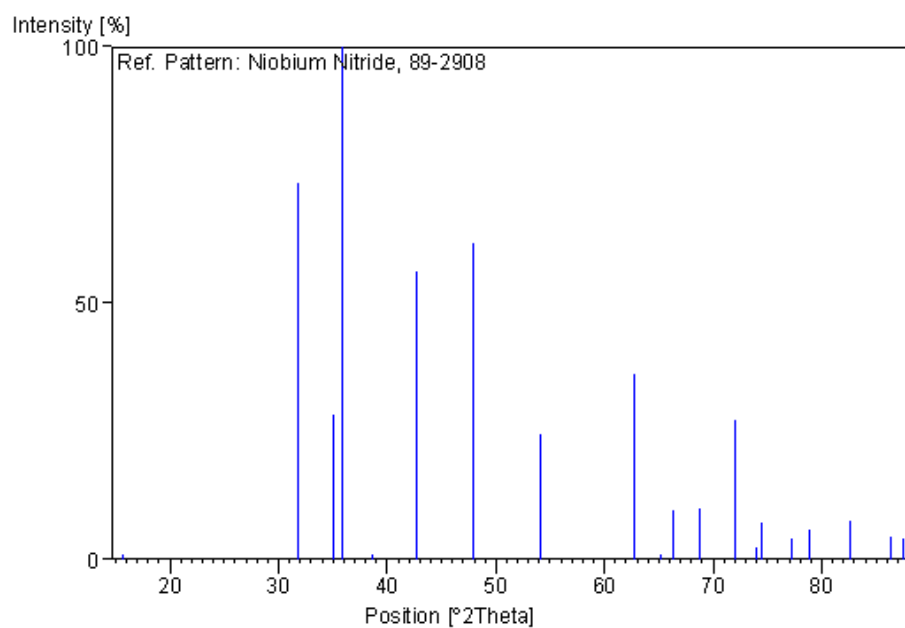
**89-1202**

Chemical formula: $\text{Nb}_{3.49}\text{N}_{4.56}\text{O}_{0.44}$
Crystal system: Tetragonal

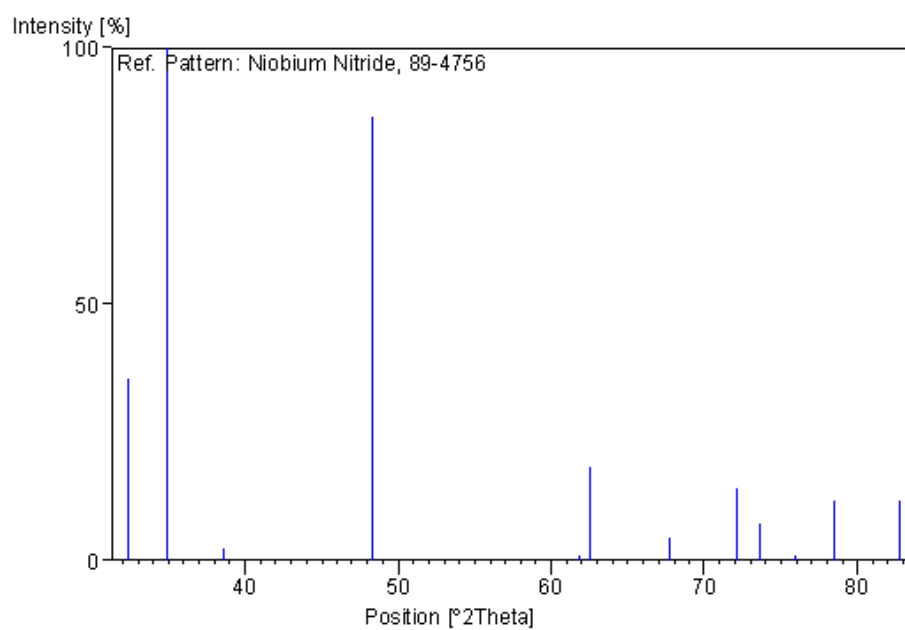


89-2908

Chemical formula: $\text{Nb}_{0.987}\text{N}$
Crystal system: Hexagonal

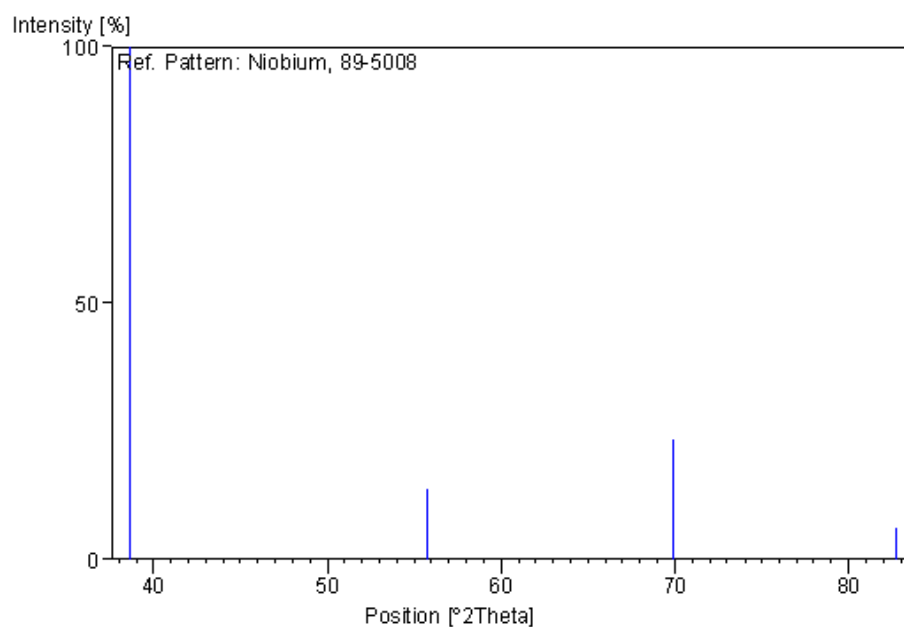
**89-4756**

Chemical formula: $\text{NbN}_{0.95}$
Crystal system: Hexagonal

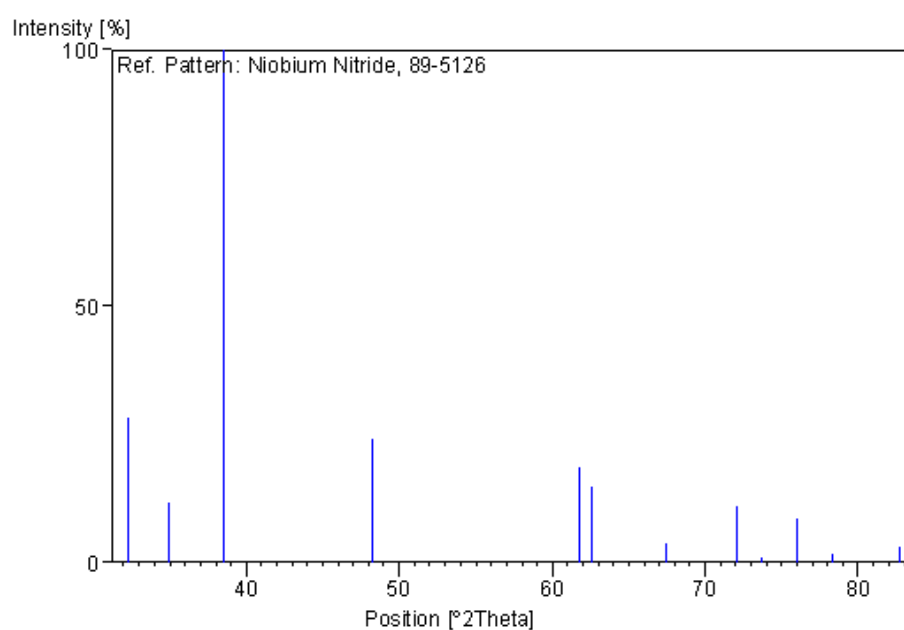


89-5008

Chemical formula: Nb
Crystal system: Cubic

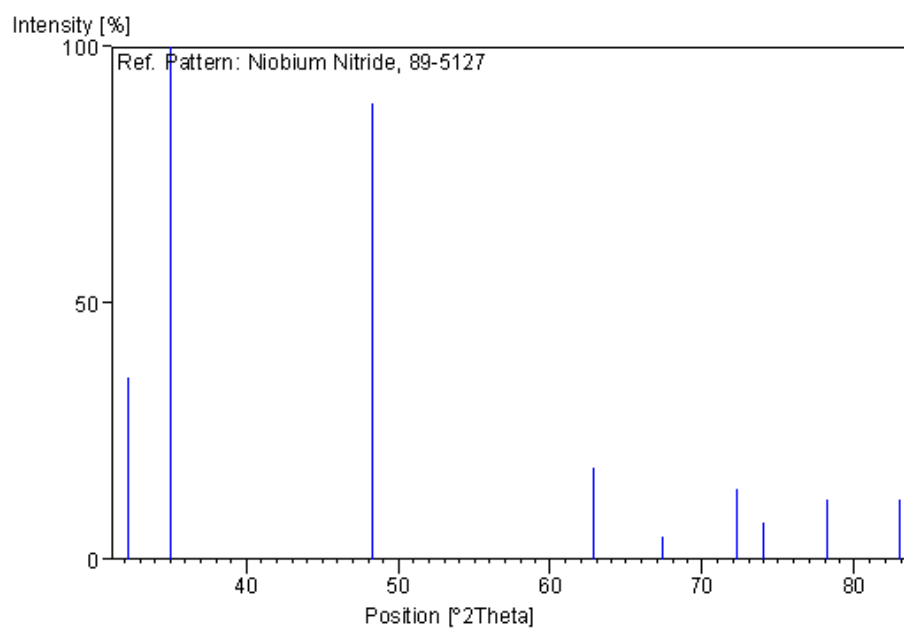
**89-5126**

Chemical formula: NbN
Crystal system: Hexagonal

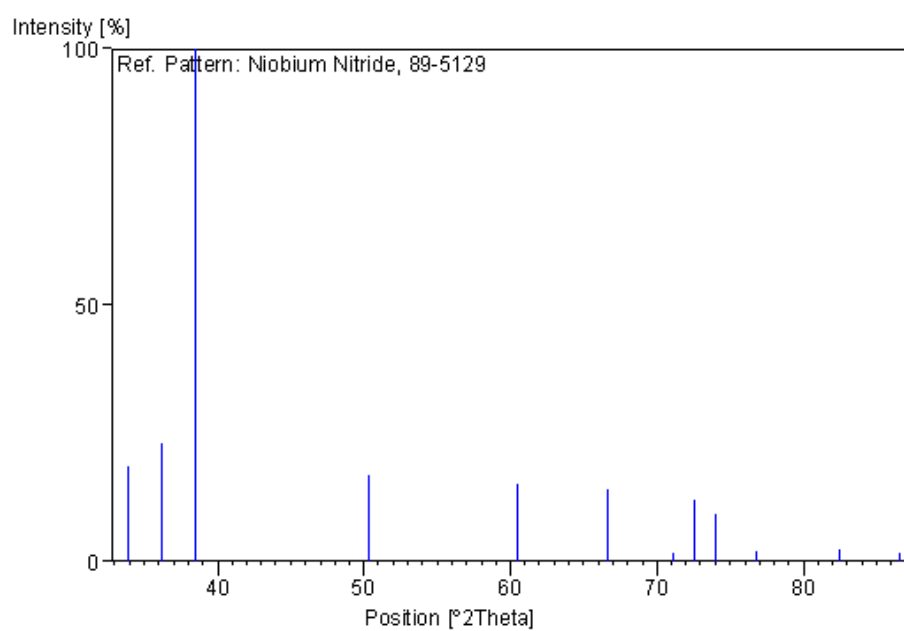


89-5127

Chemical formula: NbN
Crystal system: Hexagonal

**89-5129**

Chemical formula: Nb₂N
Crystal system: Hexagonal



89-5131

Chemical formula: Nb_4N_3
Crystal system: Tetragonal

